



Nelson Correia Martins Produção de ácido acético e furfural a partir do condensado de cozimento ao sulfito ácido

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry V. Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Dr. Carlos Manuel Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

Presidente

Prof. Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Dmitry V. Evtyugin

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Carlos Manuel Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. António Fernando dos Santos Prates

Responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da Companhia de Celulose do Caima, S.A

agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores:

- Ao professor Doutor Dmitry Evtuguin, pela sua inteira e total disponibilidade e também pela motivação que sempre me incutiu para a realização deste trabalho, para além da excelente orientação técnica do trabalho.
- Ao professor Doutor Carlos Manuel Silva, pela preciosa orientação, estabelecendo claramente as direcções a tomar para a realização do projecto, o que permitiu simplificar e ultrapassar obstáculos e dificuldades.

Ao professor Doutor Avelino Silva pela ajuda e apoio em várias situações do projecto, em especial durante a simulação do processo, mas também pela constante boa disposição e alegria que apresenta, proporcionando um ambiente de trabalho sempre agradável.

À Caima Companhia de Celulose, S.A. (Constância), pela pessoa do Sr. Eng.º António Prates, pelo apoio técnico a este trabalho e pelo fornecimento das amostras de condensados e dados do processo industrial de evaporação.

E a todos aqueles que me ajudaram e apoiaram, directa ou indirectamente, para que este trabalho fosse realizado nas melhores condições. Em especial aos meus pais, Silvério e Maria da Conceição Martins, por tudo aquilo que me ensinaram e possibilitaram aprender, pelo seu constante e infinito apoio e por todos os valores que me transmitiram. À minha namorada Ana Bela Martins pelo seu amor, carinho, compreensão, motivação e constante apoio, nos bons e maus momentos e pelos conselhos que me ajudaram no desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Aos meus irmãos Fábio e Daniel e respectivas esposas e à minha sobrinha Mariana. Aos meus avós e restante família. Finalmente a todos os meus amigos que sempre acreditaram e continuam a acreditar em mim e que tenho orgulho por fazerem parte da minha vida.

palavras-chave

Extracção líquido-líquido, ácido acético, furfural, condensados de evaporação, licor de cozimento ao sulfito, HPLC, MTBE, simulação Hysys, integração energética, método “pinch”

resumo

A sustentabilidade económica da indústria de pasta de papel passa pelo aproveitamento de subprodutos que possam apresentar valor acrescentado ao processo. Deste modo, a recuperação de ácido acético e furfural, presentes nos condensados de evaporação do licor do processo ao sulfito, poderá, mesmo tendo em conta a baixa concentração, obter um retorno económico e ambiental significativo, que justifique a sua aplicação industrial.

Várias amostras de condensados e licores do processo de evaporação foram fornecidas pela empresa Caima Companhia de Celulose, S.A. (Constância). Analisaram-se estas amostras por HPLC, o que permitiu identificar um perfil de concentrações de ácido acético e furfural na linha de condensados de evaporação. Concluiu-se que o ácido acético se encontra mais concentrado nos condensados de saída dos primeiros efeitos de evaporação, onde a temperatura e pressão são mais elevadas. Observou-se também que existe um aumento da quantidade de furfural, o que evidencia a ocorrência da hidrólise de alguns açúcares, que se degradam formando furfural. Os condensados, que são actualmente enviados para tratamento anaeróbio contém ácido acético com uma concentração de aproximadamente 11 g/L e furfural a 0,7 g/L.

Neste projecto de investigação pretende-se desenvolver um processo de recuperação de ácido acético e furfural. Definiu-se que a remoção destes compostos da linha de condensados será realizada por extracção líquido-líquido, optando-se pelo solvente orgânico MTBE como agente extractor. O MTBE possui uma boa capacidade de extracção, é pouco solúvel em água e é volátil, o que permite uma regeneração menos dispendiosa em comparação com outros solventes estudados.

De modo a optimizar o processo, realizaram-se simulações, utilizando o software Hysys, ao qual foram introduzidos dados de parâmetros de interacção binária experimentais, encontrados na literatura. Para reduzir as necessidades energéticas, efectuou-se uma integração energética do processo, aplicando o método de “pinch”, o que permite reaproveitar a energia disponível, através de uma rede de permutadores.

A viabilidade económica do processo depende da concentração inicial da alimentação, sendo que, aos valores actuais de mercado do ácido acético (500 – 600 €/ton), o processo apresentará vantagens a partir de uma concentração de ácido acético superior a 2% m/m. Um processo que permita aumentar a concentração da alimentação será portanto necessário para que o projecto seja vantajoso.

Keywords

Liquid-liquid extraction, acetic acid, furfural, evaporation condensates, sulphite spent liquor, HPLC, MTBE, Hysys simulation, energetic integration, “pinch” method

Abstract

The economic sustainability of pulp and paper industries, depend on the recovery of high value by-products of the process. Therefore, from the recovery of acetic acid and furfural, present in sulphite spent liquor evaporation condensates, even in low concentrations, it can be obtained a significant economic and environmental return, that justifies this project for future industrial application.

Several samples of evaporation condensates and liquors were supplied by Caima Companhia de Celulose, S.A. (Constância). These samples were analysed by HPLC, allowing the definition of an acetic acid and furfural concentration profile through the evaporation condensates line.

It was concluded that acetic acid is more concentrated on the condensates leaving the first evaporation effects, where both temperature and pressure are higher. It was also seen that furfural amount increases on the evaporation process, which can be explained by the hydrolysis of some sugars during that process. Nowadays the condensates are sent to anaerobic treatment, with an acetic acid concentration of 11 g/L and furfural of 0,7 g/L.

On this research it was developed an acetic acid and furfural recovery from sulphite pulp condensates. Liquid-liquid extraction was the better alternative separation process, using MTBE (Methyl Tert-Butyl Ether) as extraction solvent. MTBE has low solubility on water and is very volatile, turning out to be a less expensive option, compared with other solvents.

Besides its definition, the process was also optimized through several simulations, using the software Hysys. Binary interaction parameters found on the literature were included on this software database, in order to obtain results based on previous experiments. To reduce energetic process needs was used the “pinch method”. It consists on process integration, getting energetic profit based on a heat-exchanger network.

Economic process viability depends on the initial feed concentration. Actually, at market values of acetic acid (500 – 600 €/ton), the developed process is only favourable at acetic acid concentration higher than 2,0 w/w%. Therefore it is essential to include a previous process that could increase feed concentration, to obtain process viability.

1. Índice

1. Índice	6
1.1. Índice de Figuras	8
1.2. Índice de Tabelas	9
1.3. Nomenclatura.....	10
2. Introdução.....	11
2.1. Justificação do Projecto	11
2.2. Objectivos.....	12
2.3. Indústria de Pasta de Papel	13
2.3.1. Produção de Pasta de Papel	13
2.3.2. Processo ao Sulfito	14
2.3.2.1. Descrição do Processo ao Sulfito	15
2.3.2.2. Reacções químicas do Cozimento ao Sulfito	16
2.3.3. Evaporação	17
2.4. Antecedentes.....	17
2.4.1. Análise Preliminar dos Condensados	17
2.4.2. Extracção líquido-líquido utilizando diferentes solventes.....	18
2.4.3. Análise dos Componentes dos Condensados	18
2.4.4. Influência da concentração de ácido acético na eficiência da extracção.....	20
3. Método Experimental	20
3.1. Análise dos Condensados da CAIMA	20
3.1.1. Recolha de amostras	20
3.1.2. Equipamento de Análise: HPLC	20
3.1.3. Descrição do Método de HPLC utilizado.....	21
3.1.4. Interpretação do Cromatograma	21
3.1.5. Resultados.....	22
3.1.6. Conclusões.....	26
3.2. Determinação do Coeficiente de Partição Experimental do MTBE.....	26
3.2.1. Descrição da Experiência Realizada.....	26
3.2.2. Resultados.....	27
3.2.3. Conclusões.....	27
4. Bases do Projecto	28
4.1. Bases de Desenho	28
4.1.1. Especificação da Alimentação.....	28
4.2. Dados de Utilidades.....	28
4.2.1. Energias Disponíveis	28
4.3. Preços de Produtos	28
5. Definição do Processo	29
5.1. Pesquisa Bibliográfica / Alternativas de Processo	29
5.2. Recuperação de Ácido Acético por Extracção líquido-líquido	29
5.3. Definição do Processo	30
5.3.1. Diagrama de Blocos do Processo	30
5.3.2. Descrição funcional do Processo.....	31
5.4. Engenharia Básica	32
5.4.1. Extracção	32
5.4.1.1. Condições de Operação	33

5.4.1.2.	Seleccção de Solventes.....	33
5.4.1.3.	Propriedades dos Solventes	34
5.4.1.4.	Previsão da Estabilidade das Misturas para os Solventes Propostos.....	34
5.4.1.5.	Critério de estabilidade pela energia livre de Gibbs.....	34
5.4.2.	Comparação de Solventes.....	38
5.4.2.1.	Estudo económico preliminar de gastos energéticos de operação.....	39
5.4.3.	Desenho da coluna.....	40
6.	Impacto Ambiental	41
6.1.	Impacto do ácido acético e furfural	41
6.2.	Impacto ambiental do MTBE	41
6.2.1.	Limites Ambientais para MTBE	42
7.	Simulação e Optimização do Processo.....	43
7.1.	Modelos Termodinâmicos	43
7.1.1.	Escolha do Modelo Termodinâmico	43
7.1.2.	Parâmetros de Interação Binária.....	44
7.1.3.	Validação dos dados gerados com Hysys comparando com a literatura.....	45
7.2.	Optimização.....	47
7.2.1.	Coluna de Extracção E-001	47
7.2.2.	Coluna de Destilação D-001	49
7.2.2.1.	Nº de Andares	49
7.2.2.2.	Andar de alimentação	49
7.2.2.3.	Temperatura de Alimentação.....	50
7.2.2.4.	Definição das Especificações	51
7.2.3.	Coluna de Destilação D-002.....	51
7.2.3.1.	Nº Pratos	51
7.2.3.2.	Andar de alimentação	52
7.2.4.	Coluna de Destilação D-003.....	52
7.2.4.1.	Nº Pratos	53
7.3.	Integração Energética de Processo: Método de “Pinch”	53
7.3.1.	Necessidades Mínimas de Aquecimento e Arrefecimento	54
7.3.2.	Determinação do ponto “pinch”	56
7.3.3.	Rede de Permutadores de Calor.....	57
7.3.3.1.	Desenho acima do ponto pinch.....	57
7.3.3.2.	Desenho abaixo do ponto pinch	58
7.3.3.3.	Rede global de permutadores	58
7.4.	Simulação do Processo	59
7.5.	Estudo de viabilidade económica	60
7.5.1.	Estimativa de gastos energéticos	60
7.5.2.	Estudo de viabilidade usando diferentes condensados	60
7.5.3.	Estudo da viabilidade usando diferentes concentrações.....	62
8.	Conclusões.....	63
8.1.	Perspectiva de futuros trabalhos	64
9.	Bibliografia.....	65
10.	ANEXOS: Cromatogramas obtidos por HPLC	67

1.1. Índice de Figuras

Figura 2-1 Produtos da indústria de pasta de papel pelo método do sulfito.....	11
Figura 2-2 Potencialidades do Condensado de Evaporação do Licor Fino.....	12
Figura 2-3 Ciclo Produtivo da Pasta de papel (www.celpa.pt)	14
Figura 2-4 Representação esquemática do Processo ao Sulfito	15
Figura 2-5 Hidrólise de hemiceluloses, formando Ácido Acético e Furfural	16
Figura 2-6 Flowsheet dos evaporadores de múltiplo efeito (CAIMA).....	17
Figura 3-7 Recolha de amostras de condensados em vários pontos da Evaporação	20
Figura 3-8: Esquema representativo do funcionamento do HPLC.....	21
Figura 3-9 Identificação dos compostos no cromatograma.....	22
Figura 3-10 Bateria de Evaporadores e Correntes de Condensados.....	24
Figura 3-11 Perfil de concentrações de ácido acético e furfural nos evaporadores	25
Figura 3-12 Perfil de caudais de ácido acético e furfural nos evaporadores	25
Figura 3-13 Extracção Laboratorial (i) Mistura (ii) Separação de fases (iii) Decantação...	26
Figura 5-14 Equilíbrio líquido-vapor da mistura água – ácido acético	29
Figura 5-15 Processo clássico de extracção de ácido acético.....	30
Figura 5-16: Diagrama de blocos do processo	31
Figura 5-17: PFD com pré-concentração do condensado.....	32
Figura 5-18 Fluxograma básico de uma Coluna de Extracção.....	32
Figura 5-19 Previsão de miscibilidade para as misturas binárias água/solvente, a 25°C. ...	36
Figura 5-20 Comparação de solventes para extracção de ácido acético.....	38
Figura 5-21 Comparação preliminar de gastos de operação para cada solvente	39
Figura 6-22 Reacção de oxidação do MTBE com ozono e peróxido de hidrogénio.....	42
Figura 7-23 Obtenção de parâmetros UNIQUAC (sistema água/MTBE).....	45
Figura 7-24 Parâmetros binários para UNIQUAC introduzidos no Hysys	45
Figura 7-25 Comparação entre valores da literatura (Dechema) e os obtidos no Hysys.....	46
Figura 7-26 Comparação entre coeficientes estimados por UNIFAC e obtidos na literatura (sistema água – furfural).....	47
Figura 7-27 Influência do nº de andares e caudal de solvente para a extracção.....	48
Figura 7-28 Ajuste do caudal de solvente necessário para extrair 90% do ácido acético ...	48
Figura 7-29 Correntes da coluna de Extracção.....	48
Figura 7-30 Variação do Nº Pratos no dimensionamento da Coluna D-001	49
Figura 7-31 Determinação do Andar óptimo de alimentação para a coluna D-001	50
Figura 7-32 Determinação da Temperatura de Alimentação ideal para a coluna D-001	50
Figura 7-33 Aumento da energia associada ao aumento da separação especificada.....	51
Figura 7-34 Determinação do número de pratos para a coluna D-002.....	52
Figura 7-35 Determinação do andar de alimentação para a coluna D-002	52
Figura 7-36 Determinação do Número de Pratos para a coluna D-003.....	53
Figura 7-37 Escala de temperaturas com correntes do processo ($\Delta T_{min}=10^{\circ}C$)	55
Figura 7-38 Energia da rede disponível em cada intervalo de temperaturas.....	55
Figura 7-39 Diagrama em Cascata	56
Figura 7-40 Diagrama Temperatura-Entalpia ($\Delta T_{min}=10^{\circ}C$).....	57
Figura 7-41 Curva de Grand.....	57
Figura 7-42 Desenho da rede de permutadores acima do ponto pinch.....	58
Figura 7-43 Desenho da rede de permutadores abaixo do ponto pinch.....	58
Figura 7-44 Rede Global de permutadores de calor	58
Figura 7-45 Diagrama de Fluxo do Processo, em simulação Hysys	59

Figura 7-46 Gastos energéticos principais do Processo	60
Figura 7-47 Comparação do aproveitamento de condensados à saída de cada evaporador	61
Figura 7-48 Estimativa de viabilidade económica do processo	62

1.2. Índice de Tabelas

Tabela 2-1 Resultados das análises das amostras dos condensados industriais	18
Tabela 2-2 Resultados experimentais referentes às análises dos refinados por <i>HPLC</i>	18
Tabela 2-3 Coeficientes de partição experimentais e teóricos.	19
Tabela 2-4 Resultados experimentais de extracções com diferentes solventes.....	19
Tabela 2-5 Análise dos refinados resultantes das extracções laboratoriais	20
Tabela 3-6 Parâmetros de operação do Cromatógrafo	21
Tabela 3-7 Preparação da Solução-Padrão	22
Tabela 3-8 Solução Padrão e determinação de K_{Ac} e K_F	23
Tabela 3-9 Dados do processo de evaporação (caudais, temperatura e pressão) e concentrações de ácido acético e furfural.....	24
Tabela 3-10 Solução Padrão de MTBE	27
Tabela 3-11 Resultados das extracções realizadas em laboratório.....	27
Tabela 4-12 Especificação da Alimentação.....	28
Tabela 4-13 Utilidades disponíveis	28
Tabela 4-14 Preços de venda dos produtos obtidos.....	28
Tabela 5-15 Propriedades da Água, dos Solutos e dos Solventes propostos.....	34
Tabela 5-16 Solubilidade das misturas Água – Solvente, previstos por UNIFAC	37
Tabela 5-17 Coeficientes de Partição (K) para os solventes propostos.....	37
Tabela 5-18 Solventes escolhidos para extracção de ácido acético.....	38
Tabela 5-19 Dimensionamento de vários tipos de coluna de extracção.....	40
Tabela 6-20 Limites de emissão de MTBE para o meio ambiente.....	42
Tabela 7-21 Parâmetros UNIQUAC para o sistema binário Água/MTBE (Dechema).....	44
Tabela 7-22 Erro Relativo entre valores da literatura (Dechema) e os obtidos no Hysys...	46
Tabela 7-23 Descrição energética das correntes de processo.....	54
Tabela 7-24 Valores de Entalpias e Entalpias acumuladas	56
Tabela 7-25 Especificações e N° andares das colunas usadas na simulação em Hysys	59
Tabela 7-26 Processos estudados em simulação por Hysys	61

1.3. Nomenclatura

Descrição	Unidades	Descrição	Unidades
A% Área de integração do pico	%	N Nº de andares de equilíbrio	
C Concentração	g/L	P Pressão	bar, atm
CAS # Nº de identificação de um composto químico (<i>Chemical Abstracts Service</i>)		Pc Pressão crítica	bar, atm
Cp Capacidade calorífica específica	kJ/kg°C	PI Indicador de pressão	
Cp_w Capacidade calorífica específica da água	kJ/kg°C	ppm Concentração expressa em partes por milhão	
CQO Carência Química em Oxigénio		Q Caudal	kg/h, m ³ /h
D Diâmetro da coluna	m	R Constante dos gases ideais	
D^o_c Difusividade na fase continua	cm ² /s	SSL <i>Sulfite Spent Liquor</i> : licor do processo ao sulfito	
D^o_D Difusividade na fase dispersa	cm ² /s	T Temperatura	°C
G Energia livre de Gibbs		Tb Temperatura de ebulição	°C
G^E Energia livre de Gibbs de excesso		Tc Temperatura crítica	°C
H Altura da coluna	m	UV Ultra Violeta	
HAc Abreviatura de ácido acético		Vc Volume molar crítico	cm ³ /mol
HPLC <i>High Pressure Liquid Chromatography</i>		xi Fração molar	
IR Infra Vermelhos		ΔG_{mix} Energia livre de Gibbs da mistura	
Ki Coeficiente de partição		ΔG^{is}_{mix} Energia livre de Gibbs da mistura ideal	
M Massa molar	g/mol	ΔH_{vap} Entalpia de vaporização	kJ/kg
m/m Concentração mássica	%	α Fase aquosa	
m_{cw} Caudal de água de arrefecimento	kg/h, m ³ /h	β Fase orgânica	
MiAK Metil isoamil cetona		ρ Densidade	g/cm ³
MiBK Metil isobutil cetona		η Viscosidade	cP
MiPK Metil isopropil cetona		σ Tensão superficial	dyn/cm
m_s Caudal de vapor de água	kg/h, m ³ /h	γ Coeficiente de actividade	
MtBK Metil tercbutil cetona		f Coeficiente de fugacidade	
MTBE Metil tercbutil éter			

2. Introdução

2.1. Justificação do Projecto

A reutilização de produtos secundários de certos processos industriais tem vindo a aumentar a passos largos, tornando-se indispensável o seu estudo e avanço científico. A transformação do licor proveniente do processo de cozimento ao sulfito ácido em produtos de valor acrescentado ao processo, tem potencialidades económicas.

A recuperação de químicos do licor de cozimento rejeitado, a reconstituição de químicos para formar licor de cozimento fresco, ou a obtenção de energia a partir da incineração de resíduos orgânicos, tal como a minimização da poluição do ar e água são partes vitais de qualquer processo de recuperação em indústrias de pasta de papel. [2] O conceito de biorefinaria reflecte a capacidade de melhorar notavelmente a sustentabilidade económica da indústria de pasta de papel, através do aproveitamento de resíduos ou subprodutos.

Do processo de produção de pasta de papel pelo método do sulfito, existem subprodutos com elevadas potencialidades de aproveitamento económico (figura 2-1). O licor de cozimento representa a fonte mais importante de produtos de alto valor acrescentado.

As potencialidades dos produtos secundários da indústria de pasta de papel podem ser:

- **Licor Fino** (950000 ton/ano): Produção por bio-processamento de bio etanol, xilitol ou proteínas microbianas;
- **Licor Grosso** (215000 ton/ano): Venda directa sem modificação, Produção de Adesivos ou Dispersantes, ou por oxidação, produção de vanilina e siringaldeído;
- **Condensado** (735000 ton/ano): Bio-processamento com formação de bio gás, ou produção de Ácido Acético e Furfural por Extracção. (figura 2-2)



Figura 2-1 Produtos da indústria de pasta de papel pelo método do sulfito

Este projecto incide no estudo das potencialidades dos condensados, nomeadamente na possibilidade de extrair produtos químicos como o ácido acético e o furfural, que são evaporados e condensados junto com a água na etapa de evaporação. No entanto, são

pouco conhecidas essas potencialidades devido à ausência de dados sobre a composição química dos licores.

Actualmente, na empresa Caima, os condensados obtidos são enviados directamente para tratamento microbiológico, para remoção de compostos orgânicos e posterior descarga como efluente. Não existe portanto nenhum processo de recuperação ou aproveitamento implementado. Dado o elevado caudal de condensados produzidos, este projecto revela-se de grande importância estratégica para aumentar a sustentabilidade económica e ambiental da empresa.

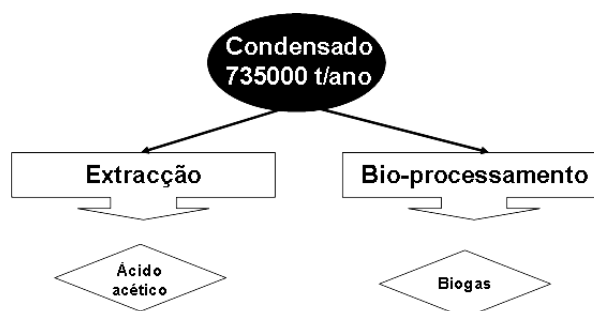


Figura 2-2 Potencialidades do Condensado de Evaporação do Licor Fino

São reconhecidos alguns aspectos fundamentais deste projecto, que permitirão uma mais valia para a indústria:

- Analisar a composição química do condensado obtido industrialmente, nomeadamente em termos de ácido acético e furfural. Realizar um estudo do perfil de concentrações desses compostos em amostras de condensados recolhidas em vários pontos do processo de evaporação de múltiplo efeito.
- Avaliar a potencialidade e viabilidade económica de extracção dos compostos presentes no condensado.
- Reduzir o impacto ambiental em termos de diminuição de emissão de compostos orgânicos com o efluente aquoso.

2.2. Objectivos

Com este trabalho de investigação pretende-se realizar um estudo do aproveitamento do condensado de evaporação do licor de cozimento ao sulfito ácido, para produção de ácido acético e furfural, avaliando a aplicabilidade do processo na prática industrial.

Como objectivos principais, pretende-se:

1. Desenvolver um sistema de extracção liquido-liquido para recuperação de ácido acético e furfural a partir do condensado de cozimento. Optimização do processo de separação e determinação dos parâmetros de operação.
2. Desenvolvimento de um esquema de separação de solvente e compostos extraídos.
3. Avaliação da viabilidade de aplicação do processo na prática industrial.

2.3. Indústria de Pasta de Papel

A indústria de pasta de papel tem uma enorme influência na economia mundial. A produção e consumo de pasta de papel têm vindo a aumentar exponencialmente. Esta indústria tem vindo a desenvolver em termos tecnológicos e ambientais com o objectivo de aumentar a eficiência do processo, reduzindo os custos e aumentando a qualidade do produto.

O sector da Pasta e do Papel é o 4º ramo exportador líquido na economia nacional, depois da indústria dos têxteis, indústria do couro e indústria das madeiras. Entre 1997 e 2004, a produção de pasta de papel aumentou 15%, por sua vez, a produção de papel teve um aumento de 55% no mesmo período de tempo. Em Portugal produzem-se vários tipos de papel: papel e cartão de escrita e impressão não couché, papéis sanitários e de usos domésticos, Kraftliner, testliner, fluting entre outros.

O Sector da Pasta e do Papel iniciou os seus investimentos ambientais já nos anos 80, tendo vindo desde então a apostar fortemente na redução do seu impacte ambiental. Verifica-se que, em termos globais, o sector da pasta e do papel é o terceiro ramo de actividade que mais contribuiu para o total nacional. (www.celpa.pt)

Torna-se então necessário desenvolver processos não poluentes e aproveitar e reutilizar os produtos secundários resultantes do processo de produção da pasta de papel. Estes produtos podem ser utilizados, por exemplo: na produção de energia, utilizada na própria fábrica ou para abastecer regiões circundantes da mesma e na produção de químicos de diversos tipos e com variadas aplicações.

A actividade principal desta indústria está relacionada com as várias etapas do processo produtivo do papel, iniciando-se na produção de madeira, a sua exploração e transformação em pasta para papel e a transformação de pasta em diferentes tipos de papel e cartão. A articulação entre estas diversas actividades é ilustrada esquematicamente na figura da página seguinte.

2.3.1. Produção de Pasta de Papel

A produção de pasta de papel refere-se a qualquer processo pelo qual a madeira (ou outra matéria prima fibrosa) é reduzida a uma massa rica em fibras. Basicamente é um processo em que as ligações da estrutura da madeira são quebradas. Isto pode ser conseguido através de tratamentos mecânicos, térmicos, químicos ou uma combinação de todos.

A produção de pasta por tratamento químico é um processo pelo qual a lenhina é removida completamente, permitindo que as fibras de madeira sejam libertadas facilmente à saída dos digestores ou no máximo depois de um tratamento mecânico. Praticamente toda a produção de pasta por tratamento químico a nível mundial se baseia no processo ao sulfito ou ao sulfato (Kraft), este último predominante. [1, 2]

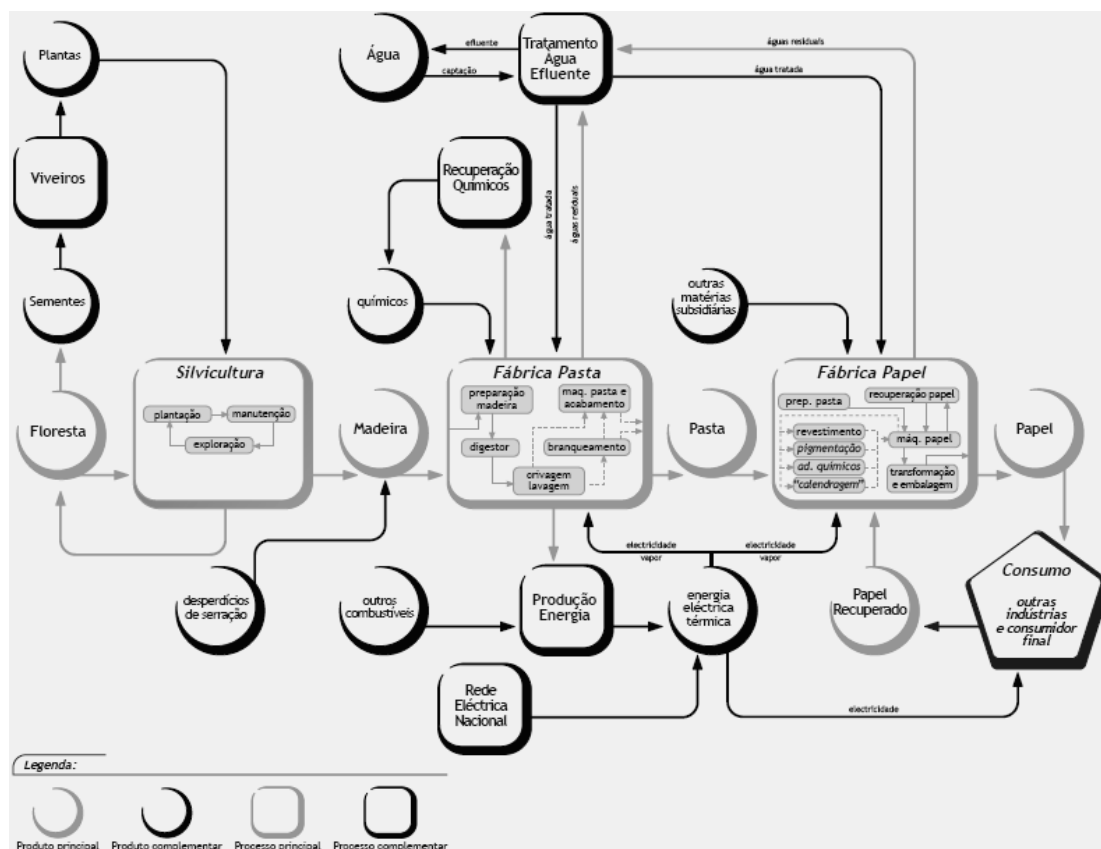


Figura 2-3 Ciclo Produtivo da Pasta de papel (www.celpa.pt)

2.3.2. Processo ao Sulfito

O processo de cozimento de pasta de papel pelo método do sulfito foi desenvolvido em 1857 por Benjamin Tilghman, que verificou que a madeira poderia ser suavizada e desfibrada com ácido sulfuroso (H_2SO_3). A primeira patente relacionada com o processo de produção de pasta a partir da madeira com solução aquosa de sulfito de cálcio e dióxido de sulfato foi atribuída em 1866. Apenas uma década mais tarde se iniciou a produção industrial de pasta de papel pelo processo ao sulfito, na Suécia em 1874.

Algumas modificações ao processo inicial foram sendo introduzidas, podendo salientar-se na década de 50 e 60 a substituição de cálcio por magnésio, sódio ou amónio, dando mais flexibilidade nas condições de cozimento e extendendo quer o uso de diferentes matérias primas como a obtenção de variados tipos de pasta. No entanto, apesar de até à década de 50 o processo ao sulfito ter sido o mais usado a nível mundial, o processo Kraft gradualmente foi ganhando uma posição de domínio.

Comparativamente ao processo Kraft, o processo ao Sulfito apresenta alguns pontos fortes mas também algumas desvantagens. Como pontos fortes podemos mencionar que o processo ao sulfito produz pasta com brancura mais elevada e com maior facilidade de branquear, consegue obter maior rendimento no cozimento da madeira, ou seja, necessita muito menos matéria-prima. No entanto, o processo Kraft produz uma pasta mais forte e resistente, utiliza tecnologia mais eficiente para a recuperação química e tem uma maior gama de variedades de matérias-primas.

2.3.2.1. Descrição do Processo ao Sulfito

A figura 2-4 é uma representação esquemática dos passos necessários na produção de pasta a partir do processo ao Sulfito.

Na preparação do licor de cozimento, para o processo ao sulfito, o enxofre é queimado para produzir dióxido de enxofre gasoso que depois de arrefecer, é absorvido na base desejada para formar ácido para armazenar. O licor ácido produzido pela absorção de SO_2 é uma mistura de SO_2 livre que, antes de ser usado no cozimento da pasta é fortificado com SO_2 gasoso que é recirculado dos digestores. Este licor é transferido primeiramente para uma torre de recuperação de baixa pressão e depois para um acumulador de pressão elevada, onde o calor, o vapor de água e dióxido de enxofre (libertados de um cozimento prévio) são absorvidos para formar o licor de cozimento.

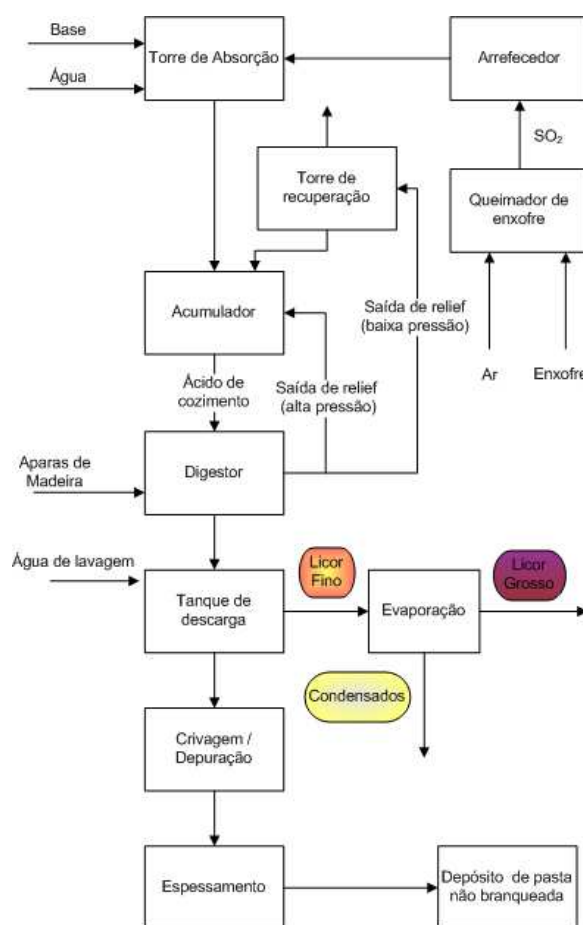


Figura 2-4 Representação esquemática do Processo ao Sulfito

A operação de cozimento é normalmente realizada num tanque pressurizado (digestor). O digestor é primeiramente completo com aparas, pré-vaporizadas de modo a remover o ar existente, sendo de seguida cheio com o licor de cozimento. O digestor é aquecido até à temperatura de cozimento desejada, usando injeção de vapor directo ou calor indirecto, sendo este último o mais comum. Num estágio inicial de cozimento, o digestor é despressurizado lateralmente, voltando o SO₂ ao acumulador, sendo a pressão do digestor controlada através da libertação de gás pelo topo do digestor, que volta ao acumulador.

À medida que a temperatura e a pressão aumentam, o ácido quente é rapidamente absorvido pelas aparas de madeira. A reacção química apenas se inicia a partir dos 110 °C, mas é importante neste estágio que os químicos estejam bem associados às estruturas de madeira. O processo de cozimento caracteriza-se por um aquecimento lento, temperatura entre os 130 e os 140 °C e um tempo de cozimento de 6 a 8 horas, evitando reacções secundárias indesejáveis da lenhina. O tempo de cozimento é geralmente dependente da quantidade de deslenhificação desejada. A pasta para branqueamento deve conter o mínimo possível de lenhina. A progressão do cozimento é acompanhada por observação da cor do licor e de testes periódicos a SO₂ residual.

Perto do final do período de cozimento é iniciada a descarga, ou seja a pressão do digestor é reduzida através da libertação rápida de gás para o acumulador. Quando a pressão está substancialmente reduzida, a válvula de descarga é aberta na base do digestor e a pressão residual é usada para descarregar os componentes do digestor para uma tina perfurada. Os gases passam então por um absorvedor e é recuperado o SO₂. O licor de cozimento resultante é drenado da tina perfurada através dos pratos perfurados na base. Simultaneamente, é adicionada água de lavagem através de sprays no topo da tina perfurada até todo o licor ser removido. Depois de lavada a pasta segue para o depurador, depois para a lavagem e por fim para o branqueamento, secagem e máquina de papel quando é o caso. O licor resultante é enviado para a evaporação e incineração ou para a recuperação de produtos. [2]

2.3.2.2. Reacções químicas do Cozimento ao Sulfito

As reacções principais que têm lugar durante o cozimento ao sulfito são normalmente caracterizadas do seguinte modo [2]:

1. O ácido sulfuroso livre reage com a lenhina para produzir ácido lenhinosulfónico insolúvel.
2. Em presença de uma base, os sais lenhinosulfónicos são formados, sendo mais solúveis.
3. A lenhina sulfonada decompõe em fragmentos moleculares mais pequenos e mais solúveis devido a reacções de hidrólise.
4. A hemicelulose é hidrolisada em açúcares solúveis, como se pode ver na figura seguinte, sendo formados entre outros o ácido acético e furfural.

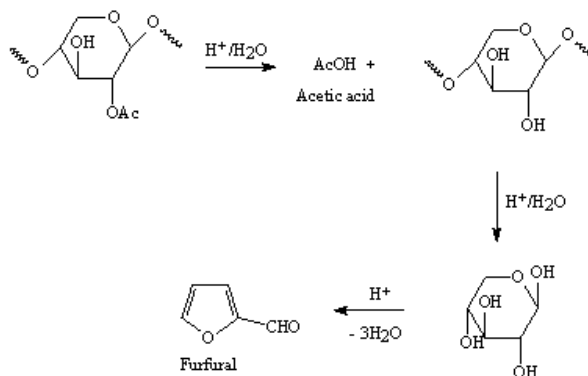


Figura 2-5 Hidrólise de hemiceluloses, formando Ácido Acético e Furfural

2.3.3. Evaporação

A remoção de água do licor negro, que se obtém da lavagem da pasta, é efectuada em evaporadores de efeito múltiplo, que consistem numa série de reebulidores operando a diferentes pressões de tal modo que o vapor proveniente de um evaporador é fornecido à unidade seguinte. A primeira vantagem do desenho de evaporadores em múltiplo efeito é a economia em termos de gastos de vapor.

Uma unidade representativa de evaporadores de múltiplo efeito encontra-se na figura 2-6. O vapor é alimentado ao primeiro efeito, que se encontra pressurizado. Normalmente o primeiro efeito divide-se em dois ou três evaporadores (1A, 1B e 1C). O licor negro a concentrar é alimentado por sua vez em contra corrente, no último evaporador, onde a evaporação se processa a temperaturas e pressões mais baixas. À medida que o licor se transfere de um efeito para outro, a pressão de vapor aumenta, a temperatura de ebulição aumenta, a % de sólidos aumentam e o volume de licor diminui.

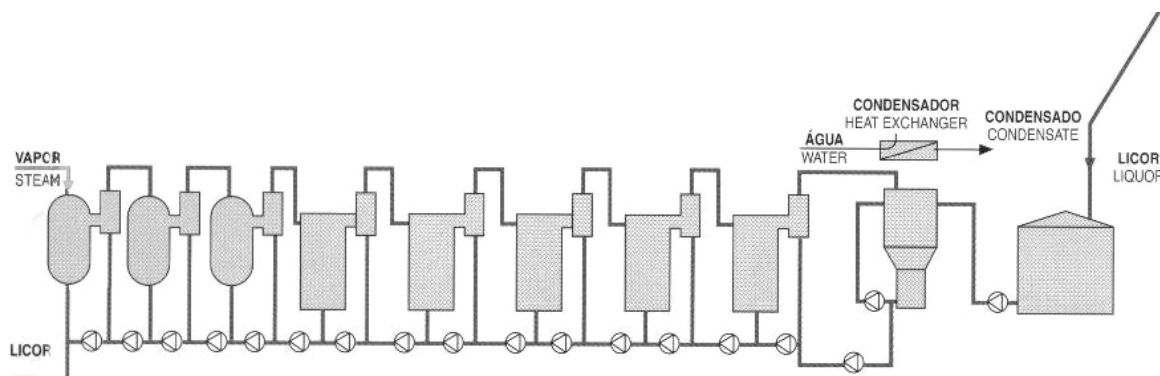


Figura 2-6 Flowsheet dos evaporadores de múltiplo efeito (CAIMA)

2.4. Antecedentes

O projecto de investigação científica para aproveitamento dos condensados iniciou-se com o trabalho realizado na Universidade de Aveiro pelo investigador Sandro Tiago Quinta, desde Julho de 2006. Os principais objectivos desenvolvidos nesse trabalho de investigação consistiram em:

1. Análise Preliminar dos Condensados;
2. Estudo sobre a extracção líquido-líquido dos componentes do condensado, utilizando diferentes solventes orgânicos;
3. Metodologia de Análise dos Componentes dos Condensados após Extracção;
4. Estudo da influência da concentração inicial de ácido acético no condensado sobre a eficiência global da extracção;

2.4.1. Análise Preliminar dos Condensados

Os condensados foram previamente analisados por cromatografia HPLC, “Cromatografia Líquida de Alta Eficiência”, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 2-1 Resultados das análises das amostras dos condensados industriais

Condensados 23/01/2006	Concentração (g/L)		
	Ácido acético	Furfural	Ácido propiónico
1009	7,6837	1,3541	-
1009 Limpo	7,9689	1,4127	-
2001	2,9734	0,1487	0,1855

Os condensados 1009 e 1009 limpo têm concentrações semelhantes de ácido acético e furfural, que rondam os 7,8 g/L e 1,4 g/L respectivamente. O condensado 2001 apresenta menores concentrações de ácido acético e furfural, cerca de 3,0 g/L e 0,1 g/l respectivamente, e contém ainda cerca de 0,2 g/L de ácido propiónico.

Na realidade, os condensados também apresentam na sua constituição, provavelmente SO₂ gasoso proveniente do ácido de cozimento, e polímeros de baixo peso molecular, oligómeros provenientes da derivação de compostos lenhossulfonados.

2.4.2. Extracção líquido-líquido utilizando diferentes solventes

No estudo da extracção foram sugeridos os seguintes solventes orgânicos:

- Acetato de etilo (usado para extrair ácido acético de efluentes industriais);
- Metilisobutil cetona, MIBK (usado na industria tal como o acetato de etilo);
- Metilert-butil cetona, ou 3,3-dimetil-2-butanona, MtBK;
- Metilisopropil cetona, MIPK;
- 2-butanona;
- Tolueno;
- Decano;
- N-butanol

O estudo das eficácias das possíveis extracções e a determinação dos coeficientes de partição foi realizado teoricamente usando o modelo termodinâmico de UNIFAC.

Numa primeira análise, os solventes Metilisopropil cetona (MIPK), Metilert-butil cetona (MtBK) e o Metilisobutil cetona (MIBK) são os mais vantajosos. Contudo apresentam uma desvantagem: as temperaturas de ebulição são próximas à da água, e no caso do MIBK a temperatura de ebulição é semelhante ao do ácido acético, o que não favorece a recuperação e a separação do solvente dos solutos.

2.4.3. Análise dos Componentes dos Condensados

Foram realizados dois ensaios laboratoriais de extracção do condensado 1009 limpo, um com acetato de etilo e outro com MIBK, com os seguintes resultados da análise dos refinados por *HPLC*:

Tabela 2-2 Resultados experimentais referentes às análises dos refinados por *HPLC*.

Amostras analisadas por <i>HPLC</i>	Concentração (g/L)			
	Ácido acético	Furfural	Ácido propiónico	Solvente
Condensado 1009 limpo	7,9689	1,4127	-	-
Refinado <i>acetato de etilo</i>	7,3794	0,3505	-	33,7790
Refinado <i>MIBK</i>	6,6959	0,2602	-	30,3388

Estes resultados teóricos foram comparados com os resultados experimentais das extracções do condensado 1009 limpo, constatando-se que as previsões teóricas não se aproximam dos resultados experimentais.

Tabela 2-3 Coeficientes de partição experimentais e teóricos.

Solvente de extracção	Modo de determinação	Coeficiente de partição <i>K</i>			
		Água	Ácido acético	Furfural	Solvente
Acetato de etilo	Experimental	0,19	0,34	13,07	110,94
	Teórico, (UNIFAC)	0,16	4,72	44,95	40,70
MIBK	Experimental	0,28	1,13	26,31	150,70
	Teórico, (UNIFAC)	0,22	3,09	77,09	208,43

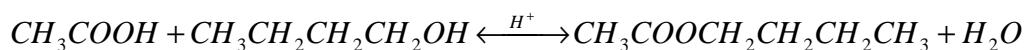
Posteriormente foram realizados estudos experimentais com vários solventes, a diferentes temperaturas. A tabela seguinte apresenta os resultados das extracções experimentais:

Tabela 2-4 Resultados experimentais de extracções com diferentes solventes

	Composição do Refinado (g/L)				<i>K</i> (wt/wt)		<i>K</i> (mol/mol)		solubilidade
	Ác.acético	Furfural	Solvente1	Solvente2	Ác.acético	Furfural	Ác.acético	Furfural	solvente1
(condensado 1009 limpo)	(7,97)	(1,48)	← valores de partida						
B-Acetato	6,65	0,22	24,7	-	0,21	6,2	1,02	30,2	2,5
MiBK	6,70	0,26	30,3	-	0,17	4,5	0,73	19,2	3,1
MtBK	5,49	0,22	19,6	-	0,51	6,8	1,74	22,8	2,1
2-Butanona	2,81	0,34	282,0	-	4,51	8,5	2,22	4,2	22,5
Decano	6,94	1,21	0,0	-	0,19	0,3	1,36	2,3	0,0
n-Butanol, 20°C	2,82	0,34	13,9	-	1,66	3,1	7,78	14,3	1,6
n-Butanol, 100°C	2,87	0,34	16,0	-	1,63	3,1	7,61	14,7	1,9
E-Acetato, 20°C	43,44	0,24	25,0	-	n/d	5,5	n/d	n/d	n/d
E-Acetato, 50°C	23,62	0,19	13,0	-	n/d	6,9	n/d	n/d	n/d
E-Acetato + MiBK	15,90	0,22	9,0	12,6	n/d	7,0	n/d	n/d	n/d
E-Acetato + MtBK	29,07	0,19	16,0	11,1	n/d	8,4	n/d	n/d	n/d
E-Acetato + decano	34,96	0,48	18,0	0,0	n/d	2,8	n/d	n/d	n/d
E-Acetato + trietilamina	29,44	0,17	11,0	n/d	n/d	11,0	n/d	n/d	n/d

Tendo em consideração os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A extracção com 2-Butanona é a solução menos atraente visto que apresenta uma elevada perda do solvente para a fase aquosa;
- Sendo que na recuperação industrial de ácido acético se usa tipicamente o MIBK como solvente, esperava-se que esta fosse a melhor solução, contudo tal não se verifica;
- A extracção com MtBK origina maior coeficiente de partição e menor solubilidade que o MIBK e o Acetato de Butilo;
- As extracções com n-Butanol apresentam as melhores soluções: maiores coeficientes e menores solubilidades, havendo uma melhoria para o caso em que se trabalha à temperatura ambiente. Contudo, parte do ácido acético reagirá com o n-Butanol dando origem ao éster acetato de butilo segundo o equilíbrio:



2.4.4. Influência da concentração de ácido acético na eficiência da extração

Nesta fase pretendeu-se averiguar a influência que teria o aumento da concentração inicial de ácido acético do condensado na eficiência global da extracção. Foram preparadas três soluções padrão de ácido acético a 1%, 3% e 5% e realizaram-se extracções laboratoriais com MIBK à proporção de 1:1. Dos resultados apresentados na seguinte tabela, constata-se que a concentração de ácido acético não influencia a eficiência da extracção.

Tabela 2-5 Análise dos refinados resultantes das extracções laboratoriais

Refinados	Solvente %v/v 1:1	C ácido acético (g/L)		Remoção %	C solvente (g/L)
		Inicial	Final		
I	MIBK	10,01	7,70	23,0	n/d
Ii	MIBK	31,31	23,70	24,3	n/d
Iii	MIBK	50,92	39,41	22,6	n/d

3. Método Experimental

3.1. Análise dos Condensados da CAIMA

3.1.1. Recolha de amostras

Foram recolhidas amostras de condensados do processo industrial (empresa CAIMA), em vários estágios diferentes da evaporação, como se ilustra na figura seguinte. Pretende-se verificar o perfil de concentrações de ácido acético e furfural ao longo da bateria de condensadores, com a possibilidade de encontrar uma maior concentração de solutos em determinado ponto do processo.

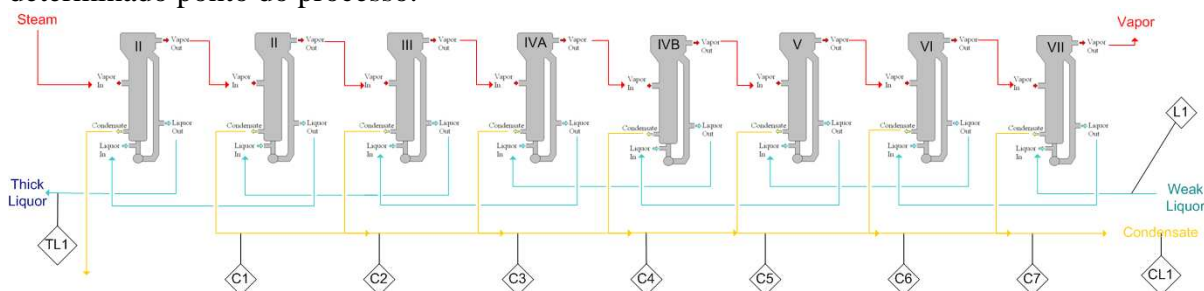


Figura 3-7 Recolha de amostras de condensados em vários pontos da Evaporação

3.1.2. Equipamento de Análise: HPLC

Os condensados foram analisados por HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) no departamento de Química da Universidade de Aveiro. O aparelho utilizado foi um detector de UV/Vis de varrimento rápido da KNAUER: “WellChrom”. Um esquema representativo deste aparelho encontra-se demonstrado na figura seguinte:

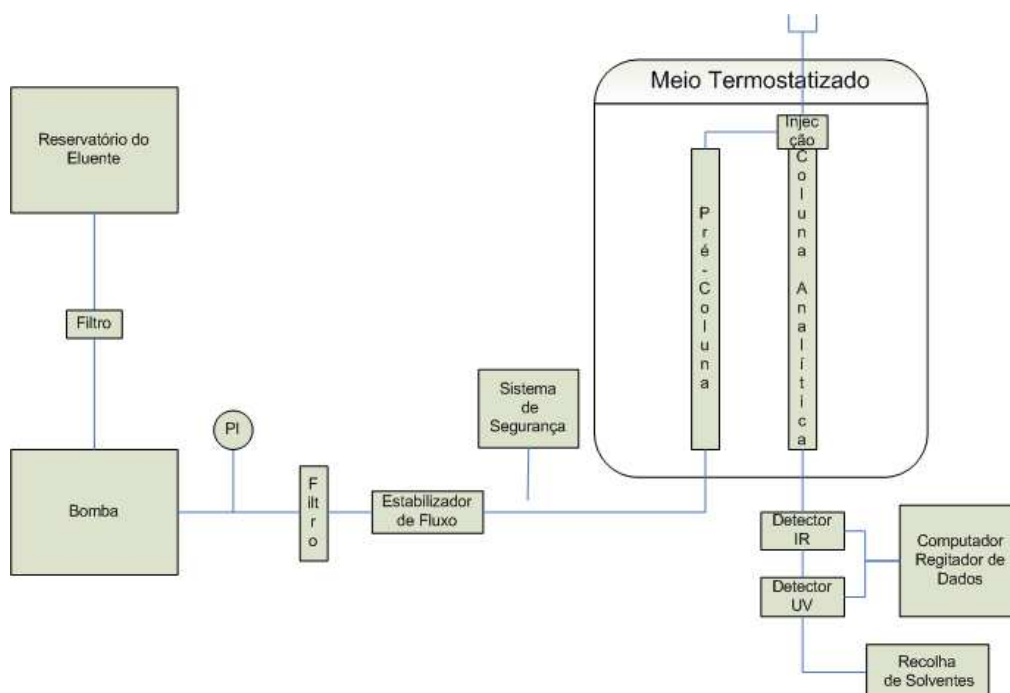


Figura 3-8: Esquema representativo do funcionamento do HPLC

O software EZChrom Elite foi utilizado para registrar os cromatogramas e programar e controlar as corridas de HPLC.

3.1.3. Descrição do Método de HPLC utilizado

Uma solução aquosa de aproximadamente pH 3 foi preparada e utilizada como eluente. O pH não deve ser mais baixo de modo a evitar a degradação da coluna.

Foi definido o método para a corrida com os seguintes parâmetros de funcionamento:

Tabela 3-6 Parâmetros de operação do Cromatógrafo

Tempo (min)	Caudal (mL/min)	Pressão Máxima (MPa)	UV Range (nm)
100	0,60	4,0	200 – 500

3.1.4. Interpretação do Cromatograma

Apresenta-se seguidamente um cromatograma onde se observam os seguintes compostos:

- Ácido Acético: identificado com um pico aos 17 minutos de retenção;
- Furfural: identificado com um pico aos 48 minutos;
- Fenol: identificado aos 57 minutos;
- Podem aparecer outros compostos em algumas amostras:
 - Oligómeros: vestígios encontrados com picos de IR e UV aproximadamente entre os 7 e os 13 minutos de retenção;
 - Ácido Propiónico: pode ser encontrado com um pico adjacente ao ácido acético aos 22 minutos.
- MTBE: o solvente utilizado é identificado aos 32 minutos, com um pico de base mais larga.

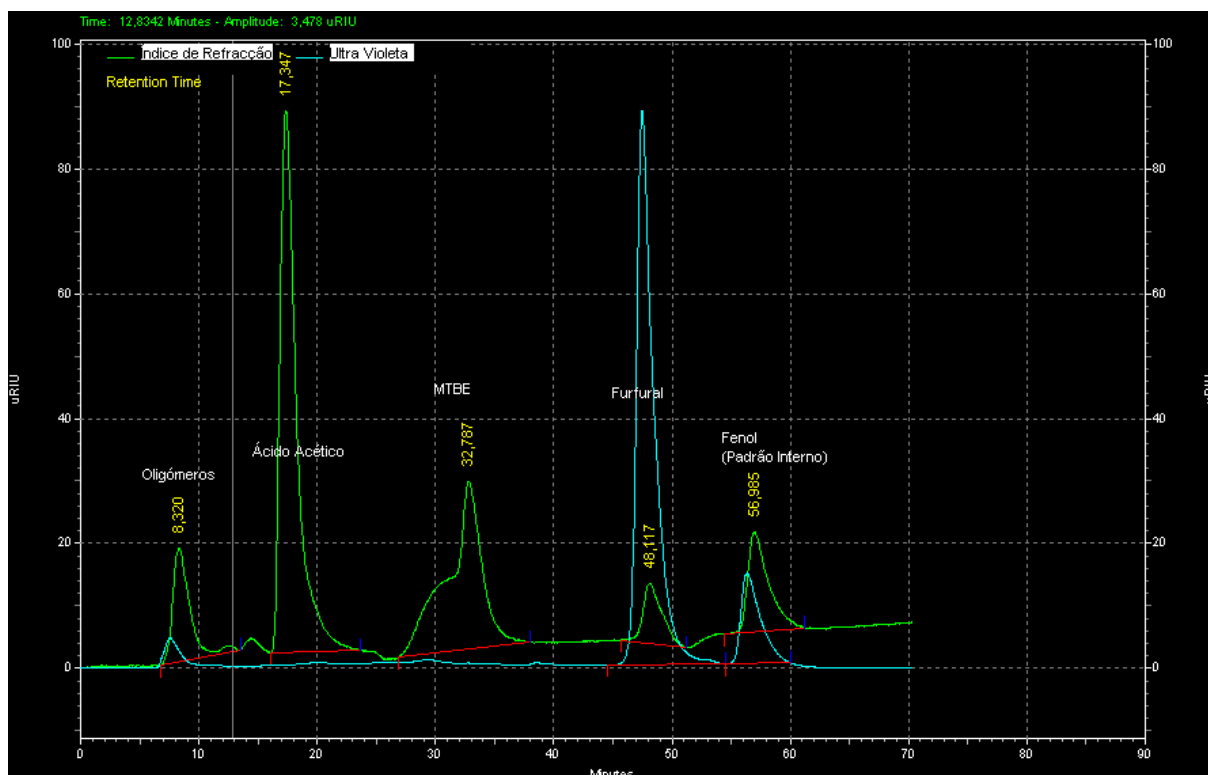


Figura 3-9 Identificação dos compostos no cromatograma

3.1.5. Resultados

Preparou-se uma solução padrão com as concentrações de ácido acético e furfural próximas das que foram encontradas nos condensados analisados anteriormente. Foi igualmente adicionado fenol a concentração de aproximadamente 0,1%. A solução padrão foi preparada com os reagentes e composições que se apresentam na seguinte tabela:

Tabela 3-7 Preparação da Solução-Padrão

Reagente	Fórmula Química	M (g/mol)	Fornecedor	m (mg)	% (m/m)
Ácido Acético Glacial	CH ₃ COOH	60,05	Panreac Química SA	993,6	1 %
Furfural, 99%	C ₅ H ₄ O ₂	96,09	Acros Organics	57,9	0,05%
Fenol (para análise)	C ₆ H ₆ O	94,11	ACS Merck	100,4	0,1 %
Água Destilada	H ₂ O	18,01	Laboratórios DQ-UA	100 mL	

Determinaram-se as constantes que relacionam cada composto com o padrão interno, da seguinte forma:

$$K_{Ac} = \frac{C_{Ac} \cdot A_{PI}}{C_{PI} \cdot A_{Ac}} \quad K_F = \frac{C_F \cdot A_{PI}}{C_{PI} \cdot A_F} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Tabela 3-8 Solução Padrão e determinação de K_{Ac} e K_F

		A %	C (g/L)		K
Solução Padrão	Ácido Acético	72,04	9,936	K_{Ac}	2,519
	Furfural	9,62	0,579	K_F	1,099
	Padrão Interno (Fenol)	18,34	1,004		

Determina-se a concentração de cada composto na amostra a partir do cromatograma, pela fórmula:

$$C_{Ac} = K_{Ac} \cdot \frac{A_{Ac} \cdot C_{PI}}{A_{PI}} \quad \text{Eq. 3-2}$$

Os resultados para todas as amostras encontram-se na seguinte figura, e os relatórios de HPLC com os cromatogramas e os resultados para cada amostra remetidos para anexo.

Na figura da página seguinte, representa-se esquematicamente a bateria de evaporadores. Os condensados de vapor são recuperados de cada evaporador, mas agrupados na mesma linha de condensados, que sairá para o tratamento de efluentes, excepto a corrente de condensados do primeiro evaporador, que é recirculada para formar vapor.

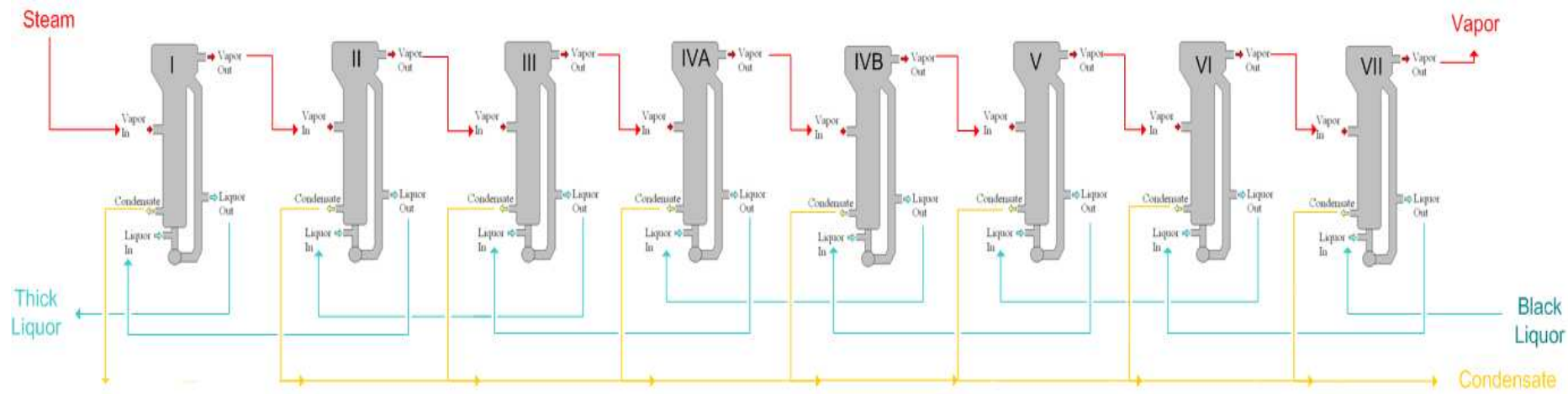


Figura 3-10 Bateria de Evaporadores e Correntes de Condensados

Tabela 3-9 Dados do processo de evaporação (caudais, temperatura e pressão) e concentrações de ácido acético e furfural

	Thick Liquor	Condensates Out Effect							Weak Liquor	Condensates
		I	II	III	IV	V	VI	VII		
Q (ton/h)		18	13,8	12,3	10,5	8,8	10,4	10,3		66,1
C HAc (g/L)	3,5		14,0	12,7	11,7	10,2	6,9	7,1	8,0	10,9
Q HAc (kg/h)	99,4		193,2	156,2	122,9	89,8	71,8	73,1	900,0	720,5
C F (g/L)	0,0		0,6	0,8	0,7	0,3	0,2	0,3	0,2	0,7
Q F (kg/h)	1,1		8,7	9,6	7,0	2,5	1,6	3,4	19,1	46,3
Q Liquor (ton/h)	28,4		46,4	60,2	72,5	83	91,8	102,2	112,5	
Solids %	54		33,1	25,5	21,1	18,5	16,7	15	13,6	
T Vapor (°C)		140	130	122	111	95	80	74		
P (bar)		3,3	2,6	2,1	1,5	0,8	0,5	0,4		

Os caudais de condensados e dos licores apresentam-se na tabela 3.9. Estes caudais foram obtidos no processo industrial, pelo que os valores apresentados não são valores exactos nem constantes. No entanto, realizando um balanço material global, verifica-se que o caudal de entrada de licor fino é igual à soma dos caudais de condensados com o caudal de licor grosso que sai no fim da evaporação.

Os resultados da análise dos condensados apresentam-se nas figuras 3.11 e 3.12. Verifica-se que o ácido acético evapora com a água, estando presente nos condensados. O aumento da temperatura no processo favorece a evaporação de ácido acético, pelo que existirá uma maior concentração à saída dos primeiros efeitos de evaporação (II, III e IV). Estando presente no licor fino de entrada com uma concentração de 8 g/L, o ácido acético sairá na corrente de condensados com uma concentração de 11 g/L. O perfil de concentrações mostra que a concentração de ácido aumenta do evaporador nº7 (7 g/L) até ao evaporador nº2 onde a maior concentração é obtida 14 g/L. No entanto, verifica-se que no licor grosso existe ainda uma pequena concentração de ácido acético o que revela que o ácido não é totalmente evaporado.

O perfil de concentrações de furfural é por sua vez particular. Não se verifica um perfil linear de concentrações e identificou-se um aumento de quantidade de furfural ao longo do processo de evaporação. Este facto pode ser explicado pela degradação de pentose e outros açúcares durante a evaporação, segundo a reacção que é apresentada na figura 2.5.

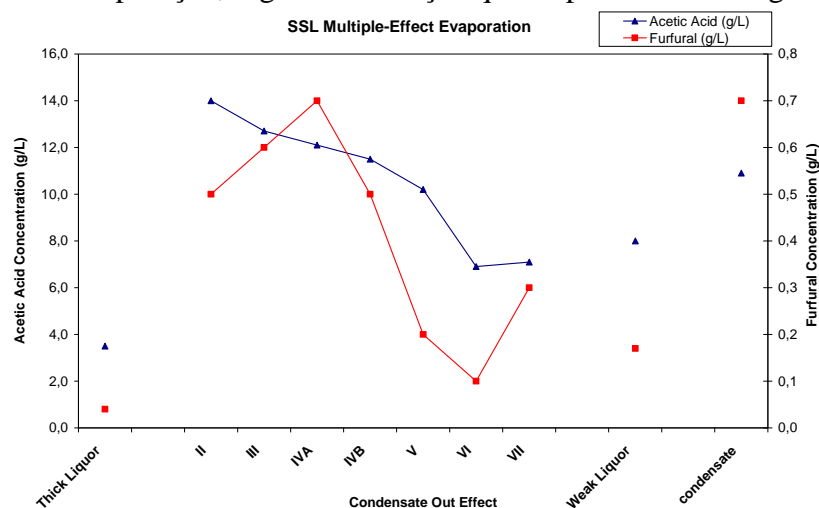


Figura 3-11 Perfil de concentrações de ácido acético e furfural nos evaporadores

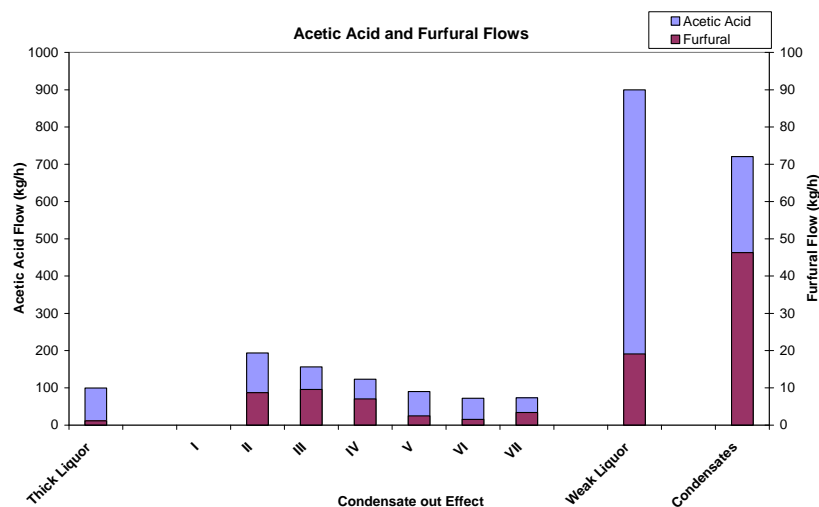


Figura 3-12 Perfil de caudais de ácido acético e furfural nos evaporadores

3.1.6. Conclusões

A análise das amostras fornecidas pela indústria CAIMA, retiradas em diferentes pontos da bateria de evaporadores, permitiu identificar concentrações mais elevadas de ácido acético e furfural na linha de condensados.

Tendo em conta os resultados obtidos, existe uma maior concentração de ácido acético e furfural (entre 12 e 14 g/L) à saída dos primeiros evaporadores, onde o licor é mais espesso e as temperaturas de vapor são mais elevadas. Assim, poderá ser vantajoso recuperar apenas o condensado que sair até ao estágio de evaporação nº5, obtendo uma corrente de condensados com concentração em ácido acético de 12 g/L, superior à existente que é enviada para tratamento anaeróbio (10,9 g/L). A concentração de Furfural será de 0,6 g/L.

Existirá clara vantagem ao aproveitar apenas os condensados com maior concentração, pois diminuirá os caudais de condensado e logo, os gastos energéticos no processo de extracção destes compostos. No capítulo 9, serão realizadas simulações para análise económica do processo de extracção, utilizando como corrente de alimentação as correntes de condensados que saem de cada efeito da bateria de evaporadores.

3.2. Determinação do Coeficiente de Partição Experimental do MTBE

3.2.1. Descrição da Experiência Realizada

De modo a determinar o coeficiente de partição experimental do ácido acético e furfural, realizaram-se várias extracções em laboratório, com o solvente MTBE. Como se demonstra na seguinte figura, numa ampola de decantação misturaram-se, em iguais partes, as duas fases líquidas: extractora (solvente: MTBE) e a que contém os solutos a extrair (condensado: CL1). Agitou-se vigorosamente até que as fases se misturassem (i). Em seguida deixa-se o sistema em repouso até separação das duas fases imiscíveis. O refinado, mais denso, será a fase aquosa que se encontra na posição inferior, enquanto que o extracto será a fase superior, rica no solvente orgânico. (ii). Separam-se então as fases, abrindo a torneira do funil e recolhendo o refinado (iii).

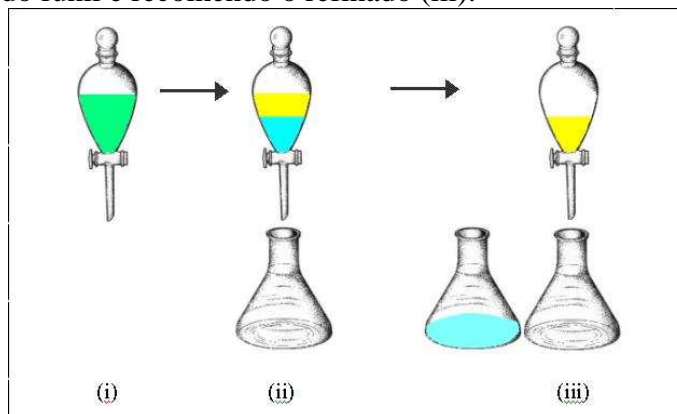


Figura 3-13 Extração Laboratorial (i) Mistura (ii) Separação de fases (iii) Decantação

O soluto distribui-se entre as duas fases de acordo com o correspondente valor do coeficiente de partição (K).

$$K_{Ac} = \frac{n_{Ac, extracto}}{n_{Ac, refinado}}$$

Eq. 3-3

Realizou-se posteriormente uma nova extracção com o refinado obtido, ao qual se adicionou nova porção de solvente fresco. Deste modo, simula-se experimentalmente um processo de extracção em múltiplos andares. Realizou-se apenas a extracção para dois andares, para verificar a evolução do coeficiente de partição com a diminuição da concentração de soluto, e também para verificar a fracção de soluto extraída em 2 andares. Outro parâmetro de grande importância na extracção é a temperatura, pelo que se repetiu a mesma experiência descrita anteriormente, mas com a extracção a 35 °C.

3.2.2. Resultados

De igual modo ao efectuado no ponto 3.1, preparou-se uma solução padrão com MTBE e o padrão interno (fenol), obtendo-se a constante que relaciona as áreas de ambos no cromatograma e a respectiva concentração, obtendo-se:

Tabela 3-10 Solução Padrão de MTBE

		A %	C (g/L)	K
Solução Padrão	MTBE	30,17	2,080	K_{MTBE}
	Padrão Interno (Fenol)	69,83	0,972	4,953

Na tabela seguinte encontram-se os resultados obtidos para as extracções realizadas.

Partindo do condensado CL1, com 10,9 g/L de ácido acético e 0,7 g/L de furfural, conseguiu-se extrair em dois andares cerca de 68% e 78% de ácido acético e furfural, respectivamente. A uma temperatura mais elevada (35 °C), a extracção é menos eficiente.

Tabela 3-11 Resultados das extracções realizadas em laboratório

	C_{HAc} (g/L)	C_F (g/L)	C_{MTBE} (g/L)	K_{ac}	K_F	%HAc (extraído)	%F (extraído)
CL1	10,9	0,7					
R1_1	5,9	0,3	37,6	0,86	1,78	46,2%	64,1%
R2_1	3,5	0,2	27,8	0,68	0,65	67,9%	78,2%
R1_35°C	8,7	0,4	11,3	0,26	0,75	20,5%	42,8%

3.2.3. Conclusões

O MTBE (metil terc butil éter) é um bom solvente de extracção de ácido acético e furfural a partir de soluções aquosas. O coeficiente de partição à temperatura ambiente é de 0,86 para o Ácido Acético e de 1,78 para o Furfural, o que permite recuperar cerca de 46 e 64% destes solutos num simples estágio de extracção.

Simulando dois andares de extracção, consegue-se extrair 68 e 78% de ácido acético e furfural, respectivamente. O que faz prever que não será necessário um elevado número de andares para extrair grandes quantidades de soluto.

O aumento de temperatura afecta negativamente a capacidade de extracção deste solvente, baixando o seu coeficiente de partição a 35 °C para 0,26 (ácido acético) e 0,75 (furfural).

O MTBE apresenta ainda uma baixa solubilidade em água, entre 27 e 37 g/L, sendo que a temperaturas elevadas, o solvente é mais imiscível na água. Previu-se, por UNIFAC (capítulo 5, tabela 5-16), que a solubilidade de MTBE em água seria de 0,3% m/m, o que corresponde a 30 g/L. Porém, a possibilidade de perder solvente por evaporação aumenta com a temperatura, pelo que a extracção deverá ser realizada à temperatura ambiente.

4. Bases do Projecto

4.1. Bases de Desenho

4.1.1. Especificação da Alimentação

A alimentação ao processo em estudo consiste na corrente de condensados que provém da evaporação do licor fino.

Após análise por HPLC, constatou-se que os condensados são constituídos por ácido acético, furfural e vestígios de ácido propiónico. Para efeitos de cálculo, utilizou-se a seguinte composição para a alimentação:

Tabela 4-12 Especificação da Alimentação

Caudal (ton/ano)	735 000
Funcionamento (h/ano)	8160
Caudal (ton/h)	90
% (m/m) Ácido Acético	0,8 %
% (m/m) Furfural	0,2 %
% (m/m) Ácido Propiónico	Desprezável

4.2. Dados de Utilidades

4.2.1. Energias Disponíveis

Dispõem-se de vapor de água e água de arrefecimento com as seguintes características:

Tabela 4-13 Utilidades disponíveis

	P (bar)	Propriedades	ΔH_{vap} (kJ/kg)	Preço (€/Ton)
Vapor de Água	4	saturado	1319	16
	ΔT (°C)	C_{p_w} (kJ/kg.°C)	T (°C)	Preço (€/m³)
Água de Arrefecimento	10	4,2	15	0,035

4.3. Preços de Produtos

Tabela 4-14 Preços de venda dos produtos obtidos

Produto	Preço (€/ton)
Ácido Acético	500
Furfural	1000

Segundo dados recolhidos em www.icispricing.com (dia 18/12/2007), o preço de compra do ácido acético e MTBE encontravam-se a:

☒ Ácido acético	0,31 – 0,34 US \$/lb	474 – 520 €/tn
☒ MTBE:	2,04 – 2,08 US \$/gal	374 – 382 €/m ³

5. Definição do Processo

5.1. Pesquisa Bibliográfica / Alternativas de Processo

Fazendo uma pesquisa bibliográfica, quer em livros de processos de separação, quer em artigos científicos publicados, encontram-se facilmente várias referências ao sistema água – ácido acético, sendo este um sistema típico onde o processo de separação por extracção líquido-líquido se aplica. No entanto convém justificar a escolha deste processo.

A separação de uma mistura de ácido acético e água através de uma simples rectificação ou destilação normalmente é descartada, pois esta mistura apresenta um factor de separação demasiado baixo, como se pode verificar na seguinte figura. Seriam necessárias torres com um número exagerado de andares de separação, operando com uma razão de refluxo elevada, o que envolveria necessariamente elevados custos de consumo energético e de operação. [3]

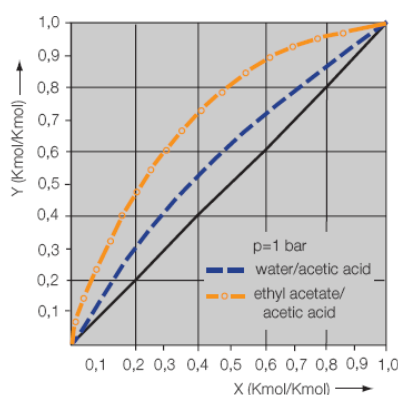


Figura 5-14 Equilíbrio líquido-vapor da mistura água – ácido acético

Assim, uma destilação simples não é uma opção válida para recuperar ácido acético de uma solução aquosa. Destilação azeotrópica pode ser utilizada vantajosamente em correntes contendo mais de 35 – 45 % em massa de ácido acético em água. Para soluções mais diluídas, extracção deve ser usada em detrimento da destilação azeotrópica, usando solventes como o acetato de etilo, acetato isopropílico ou éter dietílico. Para ser possível obter algum aproveitamento económico com este processo, a concentração mais baixa de ácido acético deverá ser de 3 a 5 %. Para correntes mais diluídas, normalmente aplica-se um processo de extracção com solventes pesados (por exemplo, TOPO (*Trioctyl Phosphine Oxide*)), baseado em complexação química reversível. [4]

Com a concentração de ácido acético na corrente de condensados a situar-se entre 0,5 e 2% o único processo que à partida poderá ser viável será a extracção líquido-líquido, sendo necessário encontrar um solvente que minimize os gastos em termos energéticos de processo e que torne o processo de recuperação de ácido acético economicamente viável.

De entre as alternativas à extracção encontram-se por exemplo a recuperação de ácido acético por pervaporação [5] utilizando uma membrana com líquido iónico hidrofóbico, conseguindo concentrar a solução diluída de ácido acético, no entanto, não obtendo concentrações elevadas. Este processo poderá ser, no entanto, útil para pré-concentrar a solução, removendo grandes quantidades de água antes do processo de extracção, servindo assim como um complemento. Existem outros processos que envolvem reacção do ácido acético com outros compostos, tais como a esterificação [6], onde o ácido acético presente em águas industriais reage com n-butanol e 2-ethyl-1-hexanol, formando éster acético.

5.2. Recuperação de Ácido Acético por Extracção líquido-líquido

Um processo convencional de extracção do ácido acético é apresentado pela empresa francesa de engenharia QVF, pertencente à De Dietrich Process Systems, e que se ilustra na figura seguinte.

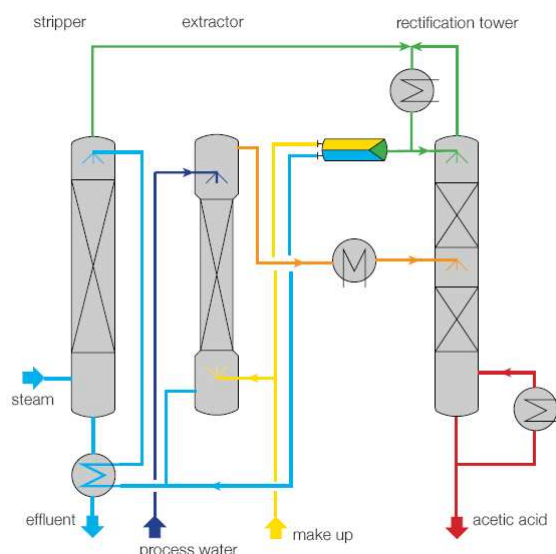


Figura 5-15 Processo clássico de extracção de ácido acético

O processo consiste numa torre de extracção, numa coluna de rectificação para a recuperação do solvente de extracção e uma coluna para efectuar o stripping da água. Sendo a alimentação mais densa que o solvente, é portanto alimentada no topo da torre de extracção, descendo pela coluna onde o ácido acético é gradualmente transferido para o solvente de extracção que ascende em contracorrente. Como a fase aquosa é simultaneamente saturada com o solvente, é necessário remove-lo através de uma coluna de stripping. Esta poderá ser realizada através de uma destilação por injeção de vapor directo. [3] Deste modo, não existe razão para efectuar um elevado investimento num reebulidor. Ao invés, injecta-se directamente vapor de água pelo fundo da coluna de destilação. Este processo é aplicado muitas vezes para tratamento de águas residuais. [7]

Por sua vez, o solvente rico em ácido acético, sairá no topo da coluna de extracção, ocorrendo a separação na coluna de rectificação, onde o ácido acético será recolhido pelo fundo, sendo o solvente recirculado.

5.3. Definição do Processo

5.3.1. Diagrama de Blocos do Processo

O diagrama básico de processo para a extracção do ácido acético e furfural da corrente de condensados e posterior regeneração do solvente é a seguir apresentado:

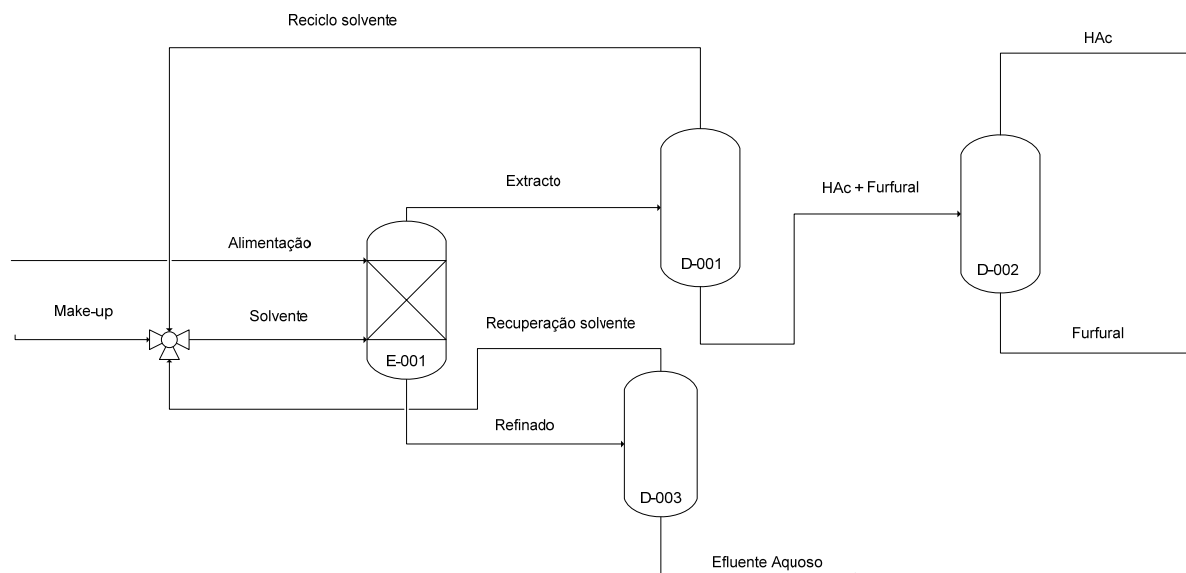


Figura 5-16: Diagrama de blocos do processo

5.3.2. Descrição funcional do Processo

O processo de recuperação do ácido acético e furfural a partir do condensado das torres de evaporação envolve uma fase de extracção liquido-liquido e a regeneração do solvente.

A extracção irá permitir que os solutos sejam dissolvidos por um solvente com o qual apresentam maior afinidade, obtendo-se uma corrente rica no solvente orgânico com os solutos que se desejam extrair (extracto) e outra corrente com a fase aquosa (refinado).

Normalmente a mistura de alimentação tem maior densidade que o solvente orgânico, sendo por isso alimentado pelo topo da coluna de extracção. Ao longo da coluna haverá transferência de massa dos solutos (ácido acético e furfural) da fase aquosa para o solvente.

A regeneração do solvente será feita por destilação, em que o ácido acético e furfural que são menos voláteis, serão recuperados pelo fundo, sendo posteriormente separados entre si também através de destilação. Pelo topo, o solvente orgânico e a água que foi dissolvida durante a extracção serão recirculados.

O refinado, rico em água, mas saturado com o solvente que é solubilizado durante a extracção e que contém ainda alguma quantidade de solutos não extraída, será purificado numa torre de stripping, podendo ser utilizado vapor de água directo. A coluna será especificada de modo a cumprir as normas ambientais para os limites de emissão de solvente no efluente aquoso (ver capítulo 6).

Poderá ser incluída uma etapa de pré-concentração do ácido acético, na qual grande parte da água será removida dos condensados. Para pré-concentrar o condensado, teria de ser introduzido um equipamento que possibilite a separação da água dos outros compostos que se desejam recuperar. O uso de membranas para aplicação das tecnologias de pervaporação, nanofiltração ou de osmose inversa, podem ser aplicadas, de modo a diminuir caudais de alimentação à coluna de extracção e concentrar os solutos. Na figura seguinte, é introduzido o esquema de pré concentração do condensado no diagrama de blocos do processo. A vantagem em pré-concentrar os solutos antes de alimentar à coluna de extracção encontra-se essencialmente em reduzir os caudais e, por consequência, as necessidades energéticas e de solvente para todo o processo. A corrente de água removida durante a pré-concentração será adicionada à corrente de efluente aquoso.

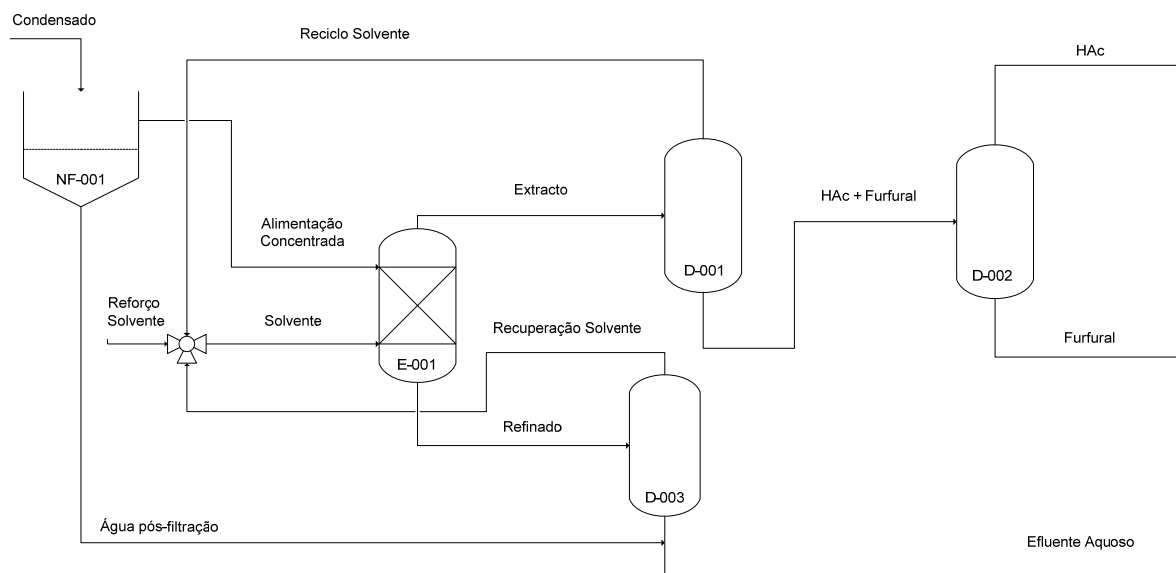


Figura 5-17: PFD com pré-concentração do condensado

5.4. Engenharia Básica

5.4.1. Extração

O processo de extração permite separar componentes através da diferença de propriedades químicas e não físicas. O princípio básico de funcionamento da extração consiste em colocar em contacto a solução com um solvente que tenha maior afinidade com os solutos. Ocorre uma transferência de massa do soluto da solução para o solvente. Será necessário realizar uma separação posterior entre o soluto que se pretende recuperar e o solvente que o extraiu.

Uma coluna de extração tem duas correntes de entrada (figura seguinte): a alimentação, que normalmente é mais densa, entra no topo da coluna, sendo que o solvente é introduzido em contracorrente, na base da coluna. O solvente, com os solutos extraídos, sairá pelo topo da coluna sendo essa corrente denominada Extracto. Pela base da coluna sairá a solução de alimentação com pequena quantidade dos solutos iniciais e, caso haja miscibilidade, resíduo de solvente. Esta corrente denomina-se Refinado.

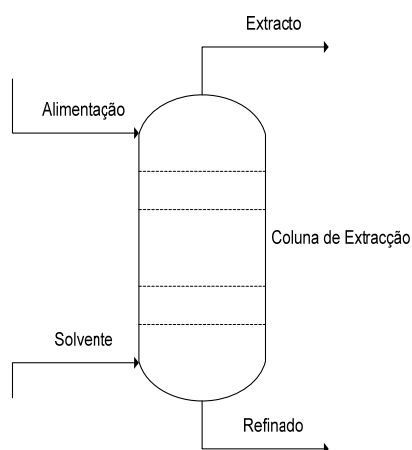


Figura 5-18 Fluxograma básico de uma Coluna de Extração

5.4.1.1. Condições de Operação

Como em muitos processos de separação, a pressão e a temperatura têm uma grande influência na eficiência da separação. Deste modo, é importante que as condições de pressão e temperatura sejam tais que assegurem que todos os componentes estejam na fase líquida. A temperatura deverá também ser a suficiente para que os solutos estejam totalmente dissolvidos, evitando a precipitação de sólidos no extractor.

Operando em condições de pressão e temperatura do meio, possibilitam diminuir os custos económicos. No entanto, a temperatura poderá ser uma variável a ser considerada no processo. Um aumento na temperatura aumentará a velocidade de separação das fases orgânica e aquosa e aumentará a transferência de massa. Influencia também o coeficiente de distribuição e equilíbrio.[8]

A pressão do sistema tem geralmente um efeito desprezável na extracção, sendo por isso normalmente realizada a extracção à pressão atmosférica.

A temperatura com que se desenhará todo o processo de extracção será a de **25°C**. A pressão será a atmosférica.

5.4.1.2. Selecção de Solventes

A viabilidade económica de um processo de extracção depende do solvente utilizado, isto é, da sua capacidade de promover a separação desejada, sem que existam dificuldades quanto à sua recuperação. Assim, um potencial solvente deve exibir uma elevada afinidade com o soluto (coeficiente de partição) e um ponto de ebulição diferente, evitando a formação de azeótropos, facilitando a sua recuperação e reduzindo possíveis perdas de solvente. Outros aspectos, relacionados com a segurança (toxicidade, inflamabilidade, corrosão, etc.), com a estabilidade química e térmica (viscosidade, densidade, tensão superficial), ou de natureza económica (preço e a disponibilidade), devem ainda ser considerados no processo de selecção de solventes.[9]

Para um processo existente, a substituição do solvente é vulgarmente o último recurso porque isso implica regressar à triagem laboratorial do solvente e das condições operatórias.

Os solventes inicialmente propostos e previamente estudados em laboratório encontram-se enumerados no capítulo 2.4. Desse estudo laboratorial, decidiu-se seguir apenas com os seguintes solventes:

- ◆ Acetato de Etilo
- ◆ MiBK: metil isobutil cetona
- ◆ MtBK: metil tercbutil cetona

A estes acrescentam-se os seguintes solventes, baseados em pesquisa bibliográfica:

- ◆ 2-etil-1-hexanol
- ◆ MiAK: metil isoamil cetona
- ◆ Isoamil acetato
- ◆ MTBE: metil tercbutil éter

5.4.1.3. Propriedades dos Solventes

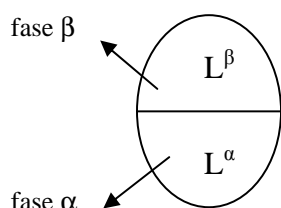
Tabela 5-15 Propriedades da Água, dos Solutos e dos Solventes propostos

	Fórmula	CAS #	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	T _b (°C)	T _c (°C)	P _c (bar)
Água	H ₂ O	7732-18-5	18,015	0,997	100	374,15	221,2
Ácido Acético	CH ₃ COOH	64-19-7	60,05	1,049	118,1	319,55	57,9
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	96,09	1,160	161,75	396,85	58,9
Ácido Propiónico	C ₂ H ₅ COOH	79-09-4	74,08	0,990	141,3	338,85	54
MIBK	C ₆ H ₁₂ O	108-10-1	100,16	0,800	116,45	297,85	32,7
MTBK	C ₆ H ₁₂ O	75-97-8	100,16	0,803	105,5	290,85	33,2
2-ethyl-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	130,23	0,830	184,65	367,05	
MTBE	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	88,15	0,740	55,15	223,25	33,7
MIAC	C ₇ H ₁₄ O	110-12-3	114,19	0,810	151,05	338,35	34,4
Isoamil acetato	C ₇ H ₁₄ O ₂	123-92-2	130,19	0,876	142,55	325,85	

	V _c (cm ³ /mol)	V _b (cm ³ /mol)	Z _c	h (cP)	s (dyn/cm)	D ^o _d (cm ² /s)	D ^o _c (cm ² /s)
Água	57,1	18,7	0,235	0,894	71,97		1,075E-05
Ácido Acético	171	64,1	0,201	1,131	26,03		1,075E-05
Furfural		87,3		1,482	19,69		9,402E-06
Ácido Propiónico	222	82	0,183	1,016	26,20		9,660E-06
MIBK		140,6		0,573	9,23	2,872E-05	
MTBK	368	139,3		0,573	9,11	2,865E-05	
2-ethyl-hexanol		192,4			29,38		
MTBE	329	127,5	0,273	0,283	18,16	5,658E-05	
MIAC		162,8		0,770	29,88	2,223E-05	
Isoamil acetato		173,8		0,806	24,60	2,161E-05	

5.4.1.4. Previsão da Estabilidade das Misturas para os Solventes Propostos

Se considerarmos o equilíbrio entre duas fases líquidas, poderemos designar uma fase α e uma outra de β .



Balanco material ao componente i :

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha f_i^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta f_i^\beta$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

$$\Rightarrow \frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha} = \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\beta} = K_i$$

Neste caso, assume-se uma aproximação ao equilíbrio pelos coeficientes de actividade. [10] Para os solventes propostos é necessário verificar a estabilidade da mistura binária água/solvente, isto é, avaliar se a mistura origina uma ou duas fases líquidas. A estabilidade traduz a miscibilidade da mistura, pretendendo-se obter a maior imiscibilidade possível.

5.4.1.5. Critério de estabilidade pela energia livre de Gibbs

A energia de Gibbs de um estado de equilíbrio deve ser um mínimo em relação a todas as modificações possíveis numa dada T constante e P constante. Assim, a mistura de dois líquidos a T e P constantes deve minimizar a energia livre total de Gibbs, pois o estado dos líquidos solubilizados deve ser um de energia livre de Gibbs menor que o do estado dos líquidos separados.[11]

$$G < \sum_i x_i \cdot G_i \quad \text{Eq. 5-4}$$

Sendo x_i a fracção molar do componente i na mistura.

Ao decréscimo da energia de Gibbs após a mistura chama-se variação da energia de Gibbs devida à mistura (ΔG_{mix}).

$$\Delta G_{mix} = \left(G - \sum_i x_i \cdot G_i \right)_{T,P} < 0 \quad \text{Eq. 5-5}$$

Se a variação ΔG_{mix} for positiva então a mistura não é espontânea, não respeita o critério de estabilidade, e formar-se-ão duas fases líquidas distintas. A variação ΔG_{mix} pode ser calculada pela relação:

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_{mix}^{is} + G^E \quad \text{Eq. 5-6}$$

Onde G^{is} é a energia de Gibbs da mistura ideal, que considera que a mistura se comporta como uma solução ideal, e G^E é a energia de Gibbs de excesso, que introduz a contribuição dos desvios à idealidade no cálculo da variação da energia de Gibbs da mistura. A expressão termodinâmica que caracteriza a estabilidade de uma mistura é dada por:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \sum_i x_i \ln(x_i \cdot \gamma_i) \quad \text{Eq. 5-7}$$

O coeficiente de actividade (γ) é um factor de não idealidade do sistema e é função das composições de cada componente, da temperatura e da pressão do sistema.

Os coeficientes de actividade foram determinados considerando uma mistura multicomponente de cinco componentes, nomeadamente, água, solvente, ácido acético, furfural e ácido propiónico. Estando-se na presença de diluição infinita dos solutos, consideraram-se as fracções dos solutos constantes e iguais a zero, simplificando assim o cálculo dos coeficientes de actividade.

Os coeficientes foram calculados à temperatura de 298,15K pelo método UNIFAC com o auxílio das folhas de cálculo, de Excel, 'UNIFAC (LLEa)', 'aij-UNIFAC (LLE)' e 'LLE' do ficheiro 'ACTOEFF.XLS' disponível na Internet (na página web www.egr.msu.edu/~lira/thermtxt.htm) [10]

A temperatura e pressão constantes, ΔG e a sua primeira e segunda derivada devem ser funções contínuas de x_1 , para que a mistura seja imiscível. Além disso, a segunda derivada de ΔG_{mix} deve ser positiva:

$$\left(\frac{d^2 \Delta G_{mix}}{dx_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{Eq. 5-8}$$

As figuras seguintes apresentam os valores teóricos da variação ΔG_{mix} a diferentes fracções molares de água (x_w) para os diversos solventes propostos.

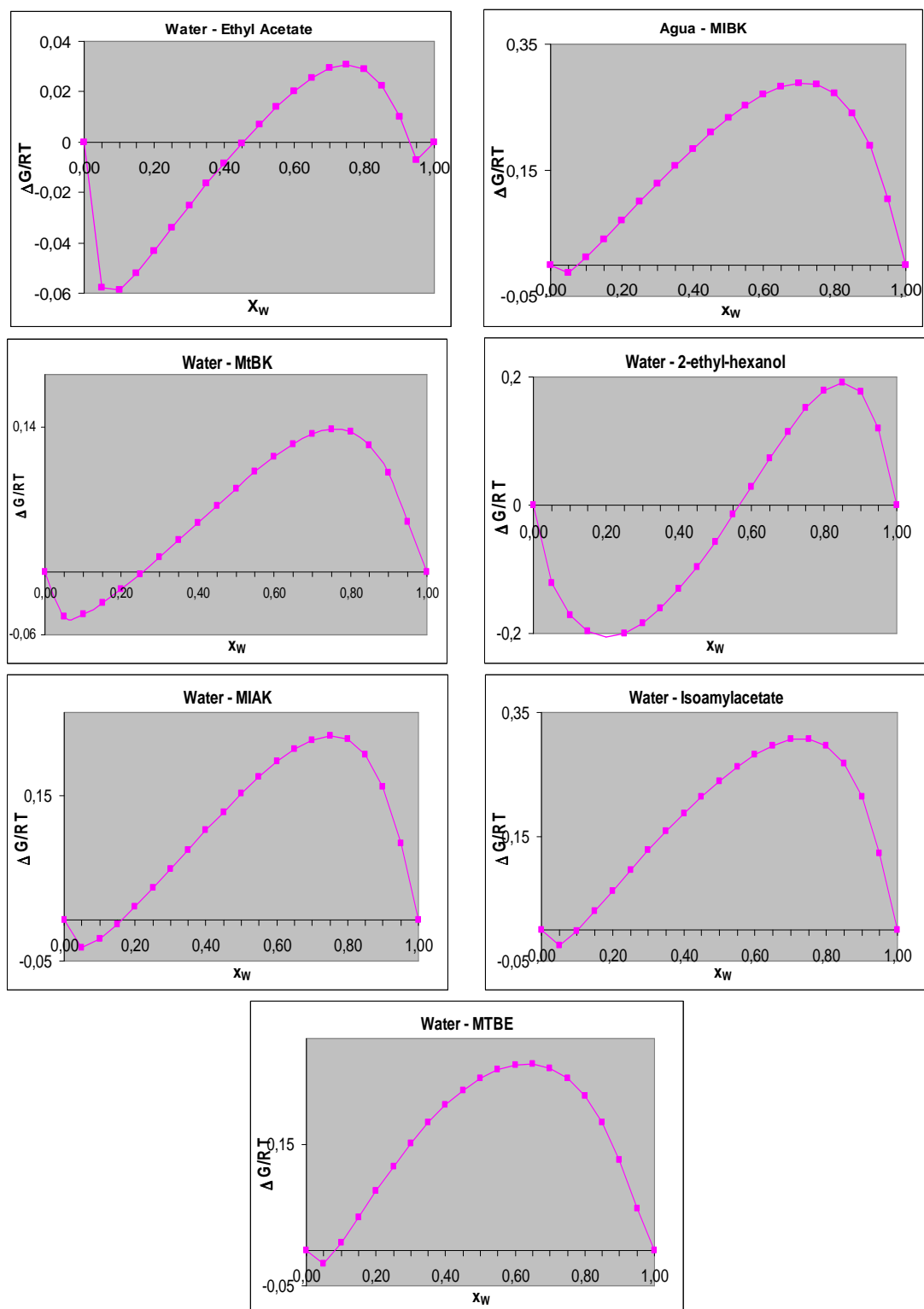


Figura 5-19 Previsão de miscibilidade para as misturas binárias água/solvente, a 25°C.

Da análise dos gráficos da figura anterior constata-se que o acetato de etilo, o MtBK, o MIBK, o MIAK, o isoamil acetato e o MTBE apresentam zonas de miscibilidade semelhantes, caracterizadas por misturas de soluções com fracções x_w baixas, aproximadamente $x_w < 0,1$. O etilhexanol é o solvente que apresenta uma gama de miscibilidade maior, para aproximadamente $0,75 < x_w < 0,25$.

Os limites de solubilidade das misturas e os coeficientes de partição foram determinados através de cálculos Flash e apresentam-se os resultados nas seguintes tabelas.

Tabela 5-16 Solubilidade das misturas Água – Solvente, previstos por UNIFAC

	Água (1) - MTBE (2)		Água (1) - MtBK (2)		Água (1) - MiBK (2)		Água (1) - 2-etilhexanol (2)		Água (1) - MiAK (2)		Água (1) - Isoamil Acetato (2)	
Fase	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
x ₁	0,997	0,010	0,997	0,073	0,997	0,071	1,000	0,250	0,999	0,049	1,000	0,074
x ₂	0,003	0,990	0,003	0,927	0,003	0,929	0,000	0,750	0,001	0,951	0,000	0,926

Tabela 5-17 Coeficientes de Partição (K) para os solventes propostos

		Água (1) - MTBE (2)	Água (1) - MtBK (2)	Água (1) - MiBK (2)	Água (1) - 2-etilhexanol (2)	Água (1) - MiAK (2)	Água (1) - Isoamil Acetato (2)
Ácido Acético (3)	\mathcal{G}_3^∞	2,410	2,403	2,410	2,492	2,472	2,478
	\mathcal{G}_3^∞	0,770	0,933	0,955	0,703	0,920	0,498
	K₃	3,130	2,576	2,524	3,545	2,687	4,976
Furfural (4)	\mathcal{G}_4^∞	9,109	9,086	9,098	9,418	9,338	9,393
	\mathcal{G}_4^∞	1,138	1,059	1,027	1,039	0,960	0,968
	K₄	8,004	8,580	8,859	9,064	9,727	9,704
Ácido Propiónico (5)	\mathcal{G}_5^∞	7,588	7,544	7,578	7,980	7,881	7,910
	\mathcal{G}_5^∞	0,821	0,990	1,012	0,757	0,964	0,485
	K₅	9,242	7,620	7,488	10,542	8,175	16,309

Os coeficientes de partição foram calculados a partir dos coeficientes de actividade segundo a equação:

$$K_i = \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\beta} \quad \text{Eq. 5-9}$$

Esta expressão provém da relação das fugacidades de um componente i, que em equilíbrio são iguais.

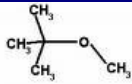
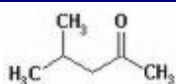
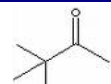
Analisando as tabelas, constata-se que os coeficientes de partição dos solutos são idênticos para todos os solventes de extracção, pelo que é necessário ter em conta outras propriedades como a miscibilidade com a água e o ponto de ebulição, entre outros.

Numa primeira análise, os solventes metil isobutil cetona (MIBK), metil tert-butil cetona (MtBK) e o metil tert-butil éter (MTBE) são os mais vantajosos. Na extracção, com qualquer um destes solventes, obtêm-se coeficientes de partição dos solutos elevados. Além disso estes solventes têm baixa solubilidade na água, minimizando assim as perdas de solvente pela corrente de Refinado. Contudo apresentam uma desvantagem, a temperatura de ebulição do MtBK é próxima à da água, e no caso do MIBK é semelhante à do ácido acético, o que não favorece a recuperação e a separação do solvente dos solutos. O MTBE parece favorável pois tem uma volatilidade relativa superior e por isso apresenta maior facilidade de separação em relação aos outros constituintes. De seguida será feita uma comparação entre estes três solventes.

5.4.2. Comparação de Solventes

Os solventes MTBE, MiBK e MtBK foram, de entre os solventes estudados anteriormente, aqueles que se apresentaram mais favoráveis à extracção de ácido acético da água. Será então realizado um estudo comparativo entre estes solventes.

Tabela 5-18 Solventes escolhidos para extracção de ácido acético

Solvente	MTBE	MiBK	MTBK
Fórmula Química	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{12}O$	$C_6H_{12}O$
Nome	Metil Terc-Butil Éter	Metil Iso-Butil Cetona	Metil Terc-Butil Cetona
Fórmula Geométrica			
CAS #	1634-04-4	108-10-1	75-97-8
M (g/mol)	88,15	100,16	100,16
ρ (g/cm ³)	0,740	0,80	0,803
Tb (°C)	55,2	118	106

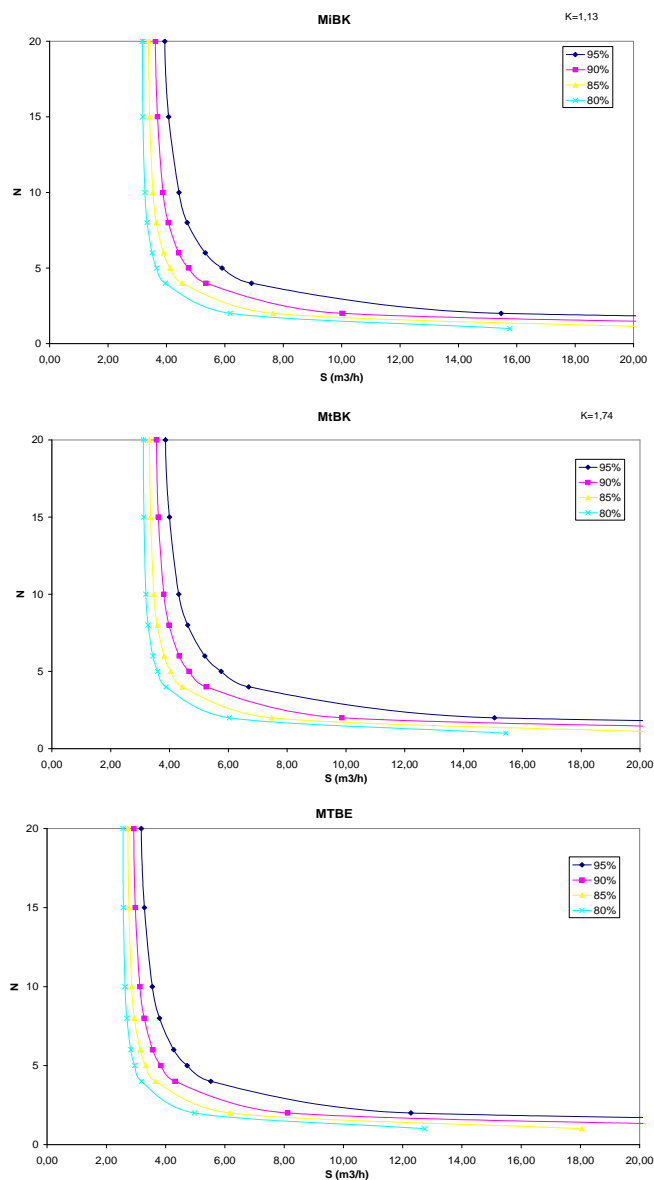


Figura 5-20 Comparação de solventes para extracção de ácido acético

Como se pode verificar pelos gráficos anteriores, existe vantagem em utilizar o solvente MTBE para extrair o ácido acético uma vez que necessita de um pouco menos solvente para conseguir a mesma separação, comparando com os outros solventes. Estes resultados foram obtidos determinando os coeficientes de partição para cada solvente teoricamente, usando o modelo UNIFAC.

Por outro lado, verifica-se também que as melhores condições para realizar a extracção situam-se na concavidade da curva gráfica. Para obter uma separação de 95% (linha azul), uma coluna com 5 andares de separação e utilizar uma razão de solvente de 1:2 com o caudal de alimentação de entrada. Em processos de extracção típicos, cerca de 3% dos custos de operação referem-se ao extractor, com os restantes 97% afectos à recuperação do solvente. Deste modo, é conveniente reduzir ao máximo a quantidade de solvente a utilizar na extracção. Aumentando o número de andares de separação, consegue-se reduzir a quantidade de solvente necessária, mas existe um ponto em que o aumento da coluna não corresponde a uma redução do solvente necessário. Esse ponto será a quantidade mínima de solvente para a extracção pretendida. Deve-se portanto usar uma quantidade superior de solvente para que a separação seja assegurada.

5.4.2.1. Estudo económico preliminar de gastos energéticos de operação

Efectuou-se um estudo preliminar dos potenciais gastos de operação envolvidos na regeneração de cada solvente. Os gastos referem-se às necessidades energéticas para efectuar as separações entre solventes e solutos. No capítulo 7.2. deste relatório apresenta-se o modo como foram determinados os gastos energéticos. Os gastos correspondem à energia que é necessário fornecer, quer em forma de vapor de aquecimento ou água de arrefecimento, para que a destilação em cada uma das seguintes colunas se realize:

- √ Na coluna D-001 é necessário vaporizar a água e o solvente, separando dos compostos extraídos.
- √ Na coluna D-002 os solutos que são produto de fundo da coluna D-001 serão separados entre si.
- √ Na coluna D-003 o solvente é removido do efluente aquoso.

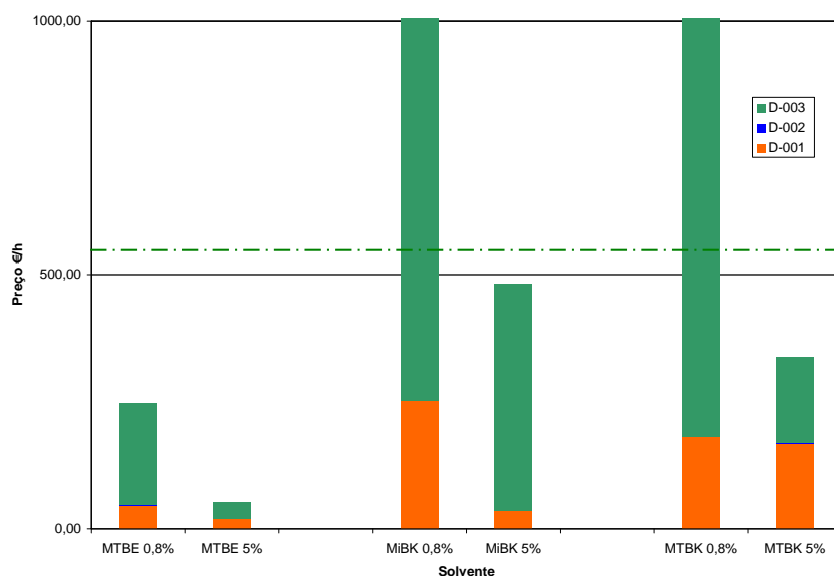


Figura 5-21 Comparação preliminar de gastos de operação para cada solvente

Embora tenha sido efectuada apenas uma estimativa aproximada do consumo energético, pode-se concluir que o solvente MTBE implicará o menor gasto. O facto de este solvente ser muito mais volátil e com um ponto de ebulição bastante diferente da água e dos outros solutos faz com que as destilações para o separar impliquem menores gastos energéticos.

Por outro lado, também foi realizado outro estudo em que se pretendia comparar a influência da concentração de ácido acético nos condensados de alimentação. Verifica-se que um aumento de concentração de 0,8% para 5% reduz significativamente as necessidades de processo, uma vez que os caudais em processo serão bastante menores. Uma pré concentração da corrente de alimentação será portanto bastante benéfica para diminuir o consumo energético e para que o processo seja viável em termos económicos.

5.4.3. Desenho da coluna

Foram realizados alguns cálculos de dimensionamento de vários tipos de coluna de extracção. Este estudo teve como objectivos comparar vários tipos de colunas de extracção líquido – líquido para as mesmas condições de extracção. Na tabela seguinte apresentam-se os resultados de dimensionamento de três tipos de colunas de extracção:

- *Packed* (coluna de enchimento usando anéis metálicos Bialechi, de 25 mm). O dimensionamento foi realizado seguindo o método apresentado no livro de Billet “Packed Towers in Processing and Environmental Technology”. [12]
- *RDC* (coluna de discos rotativos). O cálculo foi efectuado com base nos apontamentos de Extracção líquido – líquido, apresentados por Linniger [13]
- *Sieve Plates* (Pratos perfurados, com perfurações de 3 mm). Para este tipo de coluna, dimensionou-se segundo o sistema de cálculo apresentado por Treybal. [14]

As condições de alimentação à coluna foram idênticas para o dimensionamento dos três tipos de coluna. Foram dimensionadas para um caudal de alimentação de 100 m³/h, usando o solvente MTBE como agente extractor. A recuperação pretendida de ácido acético foi definida para 95%. Dimensionaram-se as colunas também fazendo variar o número de andares teóricos de separação, e em consequência, a quantidade de solvente necessária. A coluna deve apresentar um diâmetro suficientemente largo que permita às duas fases escoarem em contra-corrente sem que ocorra inundação da coluna, pelo que as colunas foram dimensionadas com um factor de projecto de 35% acima do ponto de inundação.

Tabela 5-19 Dimensionamento de vários tipos de coluna de extracção

N	Q _D /Q _C	PACKED		RDC		Sieve Plates	
		D (m)	H (m)	D (m)	H (m)	D (m)	H (m)
1E+99	0,30	2,177	77,913			3,952	16,124
20	0,32	2,201	33,105	2,193	15,156	3,963	14,798
15	0,33	2,219	25,004	2,232	11,434	3,971	13,721
10	0,36	2,263	16,368	2,287	7,684	3,992	12,524
8	0,38	2,302	12,740	2,307	6,165	4,010	10,992
6	0,43	2,375	9,016	2,381	4,673	4,047	9,165
5	0,47	2,441	7,126	2,418	3,914	4,081	7,639
4	0,55	2,552	5,242	2,560	3,191	4,141	5,768
2	1,23	3,291	1,664	3,338	1,743	4,616	
1	6,03	6,213	0,288	6,163	1,069	7,132	

6. Impacto Ambiental

6.1. Impacto do ácido acético e furfural

Fruto da forte pressão ambiental sobre as empresas químicas, a estratégia actual do tratamento de águas residuais passa sobretudo pela redução da contaminação na origem. De entre as várias alternativas possíveis a aplicação de tecnologias limpas são as mais desejadas, mas as menos viáveis, pois na maioria dos casos implicam uma mudança conceptualmente radical de todo o processo. O reaproveitamento dos resíduos é também uma alternativa, sobretudo quando a quantidade de desperdício por unidade de produto é extremamente elevada. Outra alternativa é a gestão equilibrada dos efluentes dentro da própria unidade de produção, o que permite conjugar os princípios subjacentes às alternativas referidas, sem introduzir grandes alterações de concepção. Nesta gestão algumas das correntes podem ser reutilizadas com uma óbvia rentabilização do consumo, enquanto outras podem ser reagrupadas e encaminhadas para tratamento selectivo e diferenciado. [15]

Alguns compostos orgânicos, tais como o ácido acético e furfural, contribuem significativamente para a carência química em oxigénio (CQO) dos efluentes aquosos de indústrias de transformação, trazendo problemas de ordem ambiental e de saúde pública.[5] O condensado gerado numa fábrica de pasta ao sulfito é maioritariamente constituído por ácido acético, pelo que a comunidade anaeróbia que o utiliza como substrato encontra-se favorecida e, em consequência, a biodiversidade é pobre dentro de um reactor anaeróbio para o tratamento deste tipo de correntes. [16] É portanto necessário remover ou recuperar estes compostos orgânicos, mesmo a partir de soluções aquosas diluídas.

Consoante a sua natureza, a carga orgânica do efluente de uma indústria de pasta ao sulfito pode variar bastante, podendo-se chegar a valores da ordem dos 5 kg CQO/m³. [15]

6.2. Impacto ambiental do MTBE

O solvente orgânico Metil Terc-Butil Éter (MTBE) tornou-se um poluente das águas superficiais devido à sua elevada presença como aditivo nas gasolinas. O MTBE é solúvel em água, o que faz com que a sua mobilidade no meio seja quase tão rápida como a da água, sem adsorção pelo solo. Uma vez libertado, o MTBE é persistente, devido à sua estrutura molecular (presença do grupo terc-butil), o que impede a degradação natural pelo meio ambiente e por bio degradação natural. [17] Estudos realizados demonstram que o MTBE é biodegradável, porém, requer em torno de 200 dias para que a sua concentração no meio se encontre abaixo do limite de detecção. A velocidade de degradação é baixa com 1% de CQO. Muitos éteres são resistentes à biodegradação. Pesquisas demonstram que não é biodegradado sob condições anaeróbias, no entanto a sua bioacumulação é baixa em organismos aquáticos. [18]

O tratamento de águas residuais contaminadas com MTBE, usando operações tais como adsorção por carvão activado ou stripping por ar, comuns ao tratamento de outros compostos orgânicos, pode ser demasiado caro. No entanto, existem alguns processos alternativos [18]:

- Oxidação utilizando mistura de ozono e peróxido de hidrogénio. Em pH 7,2 e temperatura superior a 25 °C, o MTBE degrada em t-butil formato e t-butil álcool (ver

figura seguinte). O t-butilformato hidrolisa-se espontaneamente no meio aquoso resultando em t-butil álcool, o qual reage com os oxidantes presentes no meio originando ácido acético. A adição de peróxido de hidrogénio torna a eficiência do processo cinco vezes maior do que no tratamento somente com ozono. A elevação da temperatura também favorece a degradação.

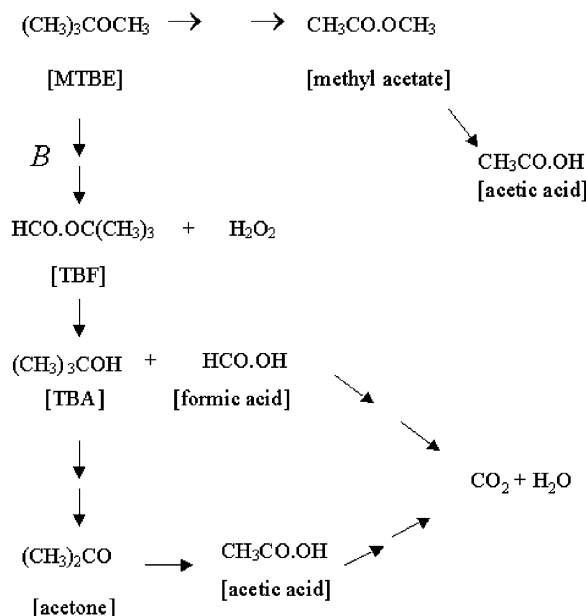


Figura 6-22 Reacção de oxidação do MTBE com ozono e peróxido de hidrogénio [17]

- Incineração: a temperatura do incinerador deve garantir a completa destruição do resíduo e deve apresentar filtros e lavadores de gases para evitar a libertação dos produtos de degradação e cinzas para o meio ambiente.

- Adsorção com Carvão Activado: é recomendada na remoção de MTBE da água para consumo humano.

- Combustão catalítica utilizando Pt/Rh: à temperatura de 250-300 °C garante a 100% a degradação do MTBE em meio aquoso ou gasoso, mesmo para baixas concentrações do contaminante.

6.2.1. Limites Ambientais para MTBE

Tabela 6-20 Limites de emissão de MTBE para o meio ambiente

Efluente	Limite de emissão (µg/L)	Referência
Água de consumo	0,5	
Águas superficiais	5	
Águas profundas	50	
Atmosfera	3,60 µg/m ³	

7. Simulação e Optimização do Processo

Actualmente, a simulação assistida por computador é uma das mais importantes ferramentas tecnológicas de processos químicos, a qual é amplamente utilizada não só na fase de projecto mas também durante a fase de operação das unidades.

Para a simulação do processo químico deste projecto e sua optimização é utilizado o simulador HYSYS[®] da Hyprotech, que é um software de processos químicos em regime dinâmico. O software combina uma base de dados termodinâmicos com regressões que permitem desenhar e analisar sistemas de processos de separação, incluindo sistemas azeotrópicos, não-ideais, heterogéneos e líquidos com fases múltiplas.

7.1. Modelos Termodinâmicos

Ao iniciar a simulação, é necessário ter em consideração o sistema de compostos que estão presentes no processo e verificar a interacção entre eles, quer no equilíbrio líquido-líquido, quer no equilíbrio vapor-líquido. Deste modo, é necessário seleccionar um modelo termodinâmico que consiga reproduzir de forma mais real possível as interacções entre os compostos.

A selecção do *property package* mais adequado a um dado processo depende de:

- i) Tipo de espécies químicas envolvidas.
- ii) condições (pressão e temperatura) a que estão sujeitas ao longo do processo
- iii) tipo de transformações que ocorrem (condensação, vaporização, dissolução, etc.)

Não existe nenhum modelo termodinâmico universal que permita reproduzir rigorosamente o comportamento de todas as espécies, em todas as condições e para todas as transformações. Na selecção do *fluid package* mais adequado é necessário ter em consideração as especificidades particulares de cada modelo e ponderar a sua aplicabilidade ao processo que pretendemos construir.

7.1.1. Escolha do Modelo Termodinâmico

Tendo em consideração as espécies químicas existentes no nosso processo (água, MTBE, ácido acético, furfural), podemos considerar que o nosso sistema é não ideal, pelo que os parâmetros de interacção do modelo termodinâmico devem ser bem definidos e ter por base dados experimentais. Para sistemas altamente não polares devem usar-se preferencialmente modelos de actividade.

De entre os modelos existentes na base de dados do Hysys, aqueles que podem ter uma maior aplicação para o sistema de componentes existentes neste processo, serão os modelos NRTL e UNIQUAC.

NRTL: é uma extensão da equação de Wilson. Utiliza a mecânica estatística e a teoria da célula líquida para representar a estrutura da fase líquida. É capaz de representar o comportamento dos equilíbrios de fases líquido-vapor, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido. Permite introduzir parâmetros de interacção binária A_{ij} , B_{ij} e Alpha_{ij}/C_{ij} , usados na determinação dos coeficientes de actividade dos componentes.

UNIQUAC: Utiliza a mecânica estatística e a teoria “quasi-chemical” de Guggenheim para representar a estrutura líquida. A equação é capaz de representar os equilíbrios de fases líquido-líquido, líquido-vapor e vapor-líquido-líquido, com um rigor comparável ao da equação NRTL, mas necessitando de recorrer a menos parâmetros (A_{ij} e B_{ij}).

Os modelos de actividade apenas realizam cálculos para a fase líquida, pelo que se deve especificar o método a ser utilizado para prever o comportamento na fase de vapor. Assim, de entre os modelos que o Hysys possui, deve-se escolher entre:

Ideal: este é o modelo predefinido pelo Hysys. Aplica-se a casos em que se operam a pressões baixas ou moderadas, e o sistema é aproximadamente ideal.

Virial: Permite modelar mais eficazmente as fugacidades para sistemas com elevadas interações na fase de vapor. Tipicamente isto ocorre para sistemas com ácidos carboxílicos, ou outros componentes que têm tendência para formar pontes de hidrogénio estáveis na fase de vapor.

Finalmente, a temperatura de estimação dos parâmetros de interacção pelo método UNIFAC é bastante importante, devendo-se seleccionar a temperatura mais próxima possível das condições de operação, de modo a obter melhores resultados.

7.1.2. Parâmetros de Interacção Binária

Os parâmetros de interacção são apresentados pelo Hysys em forma de matriz, na qual estão incluídos os coeficientes para cada par de componentes. Dependendo do método escolhido, diferentes métodos de estimação serão apresentados. Mas existe a possibilidade de modificar ou adicionar qualquer valor ou parâmetro, caso se esteja em posse de dados experimentais mais concretos para o sistema.

Os 4 parâmetros ajustáveis para a equação de UNIQUAC são os termos a_{ij} e a_{ji} (independentes da temperatura) e os termos b_{ij} e b_{ji} (dependentes da temperatura). A equação utiliza valores para os parâmetros que o Hysys já possui ou pode o utilizador fornecer esses valores, para ajustar a equação a uma determinada série de dados.

Estes parâmetros contribuem para a equação UNIQUAC utilizada pelo Hysys da seguinte forma:

$$\tau_{ij} = \exp\left[-\frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT}\right] \quad \text{Eq. 7-10}$$

em que: T (K), R=1,9872 cal/gmol.K, a_{ij} (cal/gmol) e b_{ij} (cal/gmol.K)

Na literatura pesquisada, os parâmetros apresentados para o modelo UNIQUAC não contribuem de igual maneira, pois estão definidos da seguinte forma:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}^D}{T}\right) \quad \text{Eq. 7-11}$$

Deste modo, deve-se ajustar os parâmetros encontrados na literatura à equação de UNIQUAC que o Hysys utiliza. Este ajuste poderá ser obtido através de uma regressão linear, combinando as equações 7.10 e 7.11. Da regressão obtemos os valores de a_{ij} e b_{ij} a introduzir no Hysys:

$$\frac{a_{ij}^D R}{T} = a_{ij} \cdot \frac{1}{T} + b_{ij} \quad \text{Eq. 7-12}$$

Como exemplo, apresenta-se o equilíbrio entre a água e o MTBE. Os parâmetros obtidos na literatura dependem da temperatura, e encontram-se na tabela 7-21:

Tabela 7-21 Parâmetros UNIQUAC para o sistema binário Água/MTBE (Dechema)

T (°C)	T (K)	a_{ij}^D	a_{ji}^D
0	273,15	657,040	-18,340
10	283,15	574,410	5,319
20	293,15	498,610	35,360
25	298,15	462,350	50,718

Após regressão (apresentada na figura seguinte), obtém-se os valores que se devem colocar no Hysys. Note-se que foram obtidos os coeficientes que serão dependentes da temperatura (bij).

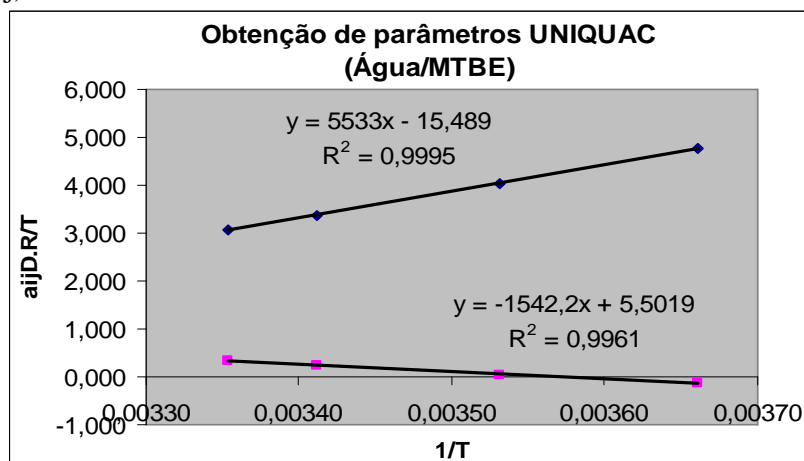


Figura 7-23 Obtenção de parâmetros UNIQUAC (sistema água/MTBE)

Na figura 7-24 encontram-se os parâmetros de interacção introduzidos no Hysys. Os parâmetros a azul foram introduzidos com base em pesquisa bibliográfica na base de dados da DECHEMA [23] [24] e após a respectiva correcção para adaptação à divergência entre os modelos UNIQUAC utilizados.

Existe a possibilidade de que os coeficientes binários possuem os campos vazios (em branco), não existindo valores na base de dados do simulador e portanto é necessário estimá-los. Isto é efectuado seleccionando o modelo de previsões de parâmetros UNIFAC, com base em contribuições de grupos. Deste modo obteremos estimativas de interacções para todos os parâmetros. Na figura 7.24 encontram-se a vermelho os parâmetros, que não sendo conhecidos, foram estimados pelo modelo UNIFAC.

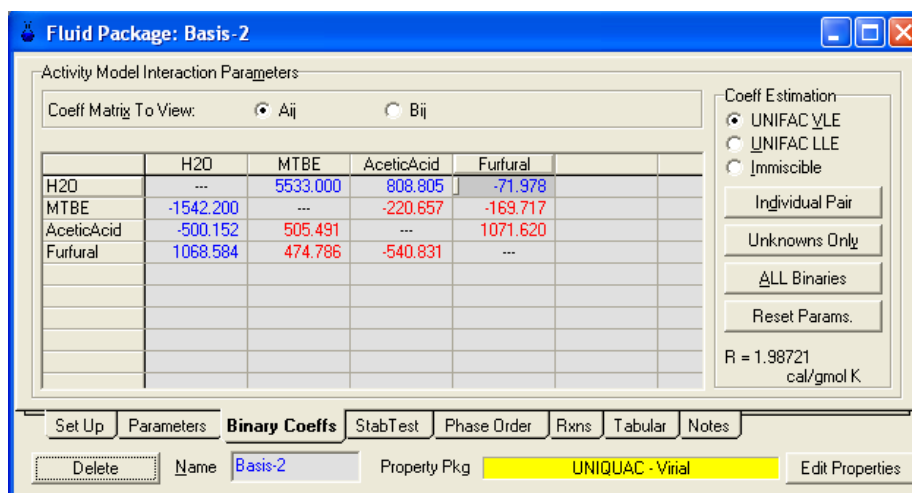


Figura 7-24 Parâmetros binários para UNIQUAC introduzidos no Hysys

7.1.3. Validação dos dados gerados com Hysys comparando com a literatura

De modo a comprovar o funcionamento do modelo UNIQUAC para o sistema em estudo, e após introdução dos parâmetros binários conhecidos no Hysys, verificou-se no simulador a interacção binária entre os compostos para os quais se obtinham dados

experimentais. Analisando os resultados apresentados a seguir, pode-se concluir que existe uma boa convergência entre os valores obtidos no Hysys e os que se encontram em literatura, com uma média de desvio relativo próximo de 2%, o que se pode considerar razoável e que permite obter um elevado grau de confiança para a simulação que se efectuará.

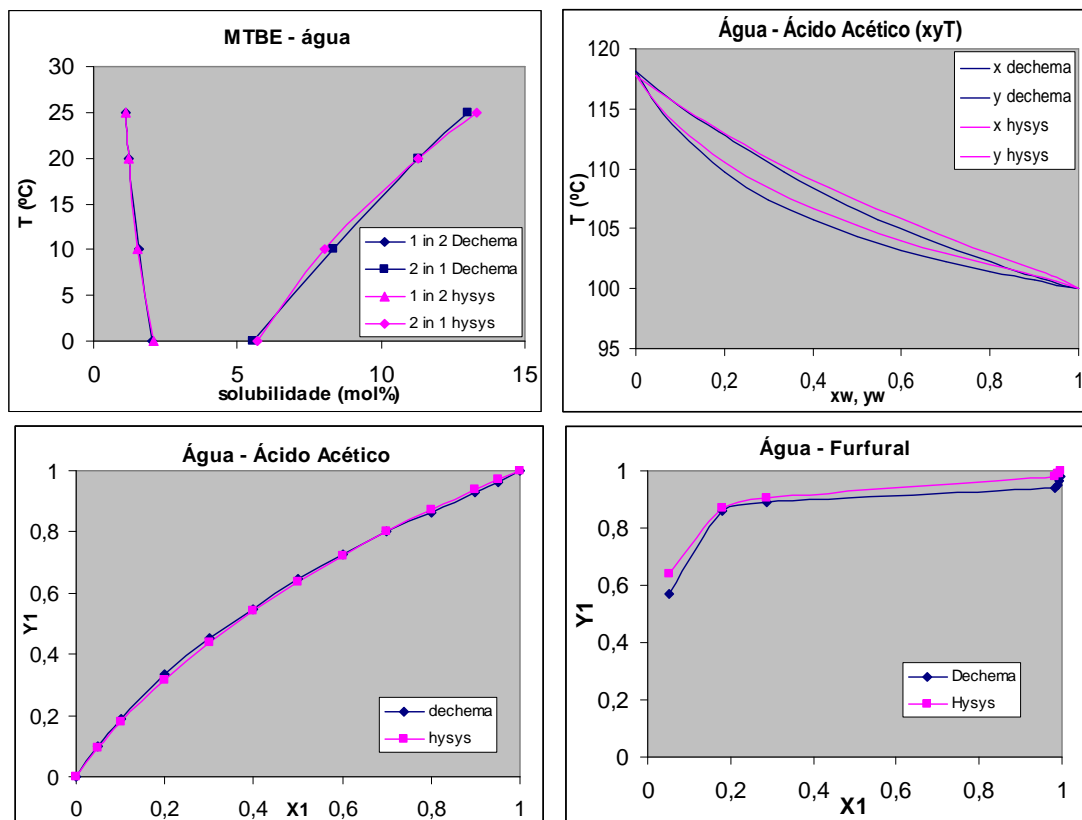
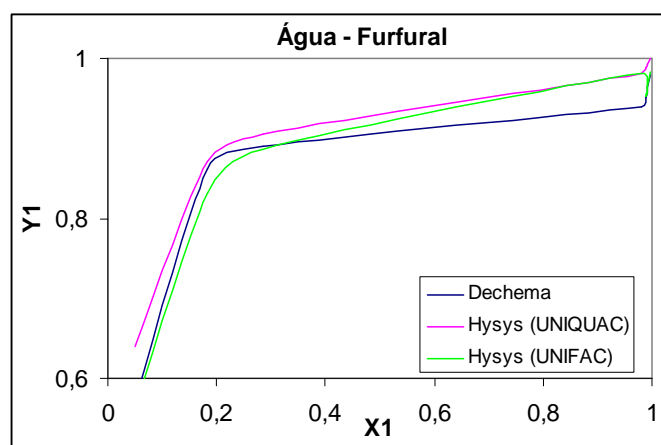


Figura 7-25 Comparação entre valores da literatura (Dechema) e os obtidos no Hysys

Tabela 7-22 Erro Relativo entre valores da literatura (Dechema) e os obtidos no Hysys

	Erro relativo	
	1 em 2	2 em 1
Água – MTBE	2,52%	2,13%
	Y_1	T_b (°C)
Água – Ácido Acético	1,93%	0,54%
Água – Furfural	2,36%	2,70%

Como não se possuíam alguns coeficientes binários, estes tiveram de ser estimados pelo método UNIFAC (figura 7-24 a vermelho). De modo a verificar a convergência dos resultados obtidos com coeficientes estimados por UNIFAC, com resultados experimentais obtidos na literatura, efectuou-se um estudo para o sistema binário água – furfural. Na figura 7-25, verifica-se que a estimativa pelo método UNIFAC apresenta resultados bastante próximos aos da literatura, com erros inferiores àqueles que se obtêm usando os coeficientes de UNIQUAC.



	Erro relativo	
	y_1	T_b (°C)
Água – Furfural	2,36%	2,70%
Água – Furfural (UNIFAC)	1,32%	0,88%

Figura 7-26 Comparação entre coeficientes estimados por UNIFAC e obtidos na literatura (sistema água – furfural)

Após a verificação dos resultados obtidos com os parâmetros de UNIQUEAC encontrados na literatura e os estimados por UNIFAC, para alguns sistemas binários, pode-se efectuar a simulação do processo com alguma confiança nos resultados obtidos. No entanto, e dada a não idealidade de alguns sistemas, apenas se poderão considerar os resultados de simulação como uma estimativa aproximada do processo, sendo necessário efectuar no futuro estudos experimentais do processo em escala piloto.

7.2. Optimização

O trabalho de optimização terá como objectivo descrever os parâmetros mais importantes de cada processo de separação, avaliando a influência que poderão ter na capacidade de separação obtida ou no consumo energético. A optimização será efectuada para cada unidade de separação individualmente, procurando encontrar para cada parâmetro (temperatura, caudais, número de andares de cada coluna, razões de refluxo, etc.) a gama de valores que minimizam os gastos energéticos e optimizam a separação pretendida.

7.2.1. Coluna de Extracção E-001

Pretende-se remover o ácido acético e o furfural presentes no condensado (alimentação), utilizando o solvente MTBE num processo de extracção líquido-líquido. A corrente de alimentação ao extractor encontra-se a 25°C e a 1atm, fixando-se o caudal a 100 kg/h para o estudo de optimização de variáveis. A corrente de alimentação é uma solução aquosa com composição de 1,5% (m/m) de Ácido Acético e de 0,5% (m/m) de Furfural. O solvente orgânico é alimentado a 25°C e 1 atm.

Os dois parâmetros fundamentais de desenho da coluna de extracção são o número de andares da coluna e o caudal de solvente (ou se preferirmos a razão entre os caudais de solvente e da alimentação). Na figura seguinte pode-se verificar que o caudal de solvente é o parâmetro com maior preponderância para a recuperação de ácido acético. Uma razão de caudal de solvente superior a 3:1 será necessário para extrair cerca de 90% do ácido acético presente na alimentação. O número de andares de separação da coluna revela-se

irrelevante quando se tende para um elevado número de andares, verificando-se que aumentando a coluna não se consegue uma maior separação.

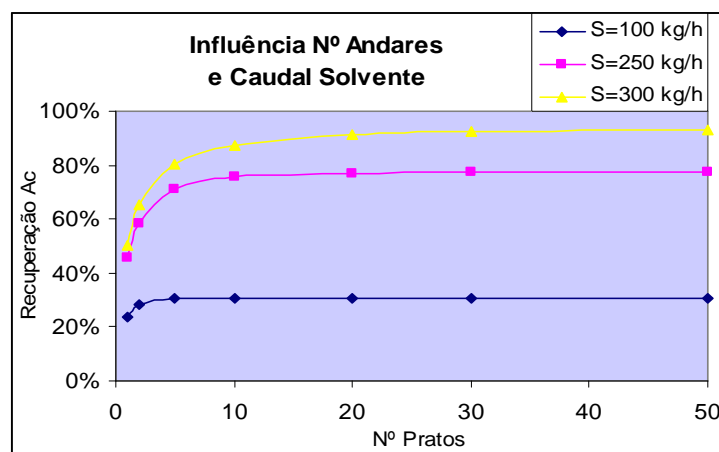


Figura 7-27 Influência do nº de andares e caudal de solvente para a extracção

Pretende-se obter uma recuperação de 90% do ácido acético contido no condensado, pelo que no Hysys se irá fixar a coluna com 15 andares de separação e obter o caudal de solvente necessário, utilizando a função Adjust (figura abaixo).

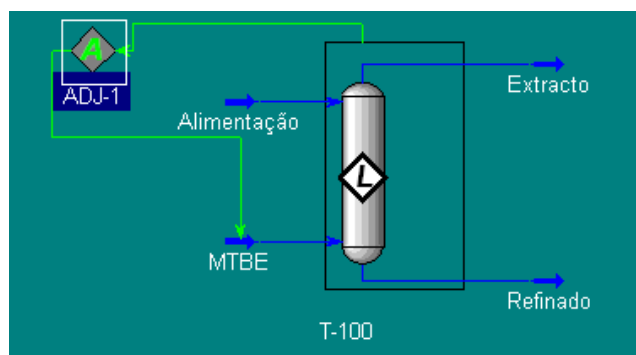


Figura 7-28 Ajuste do caudal de solvente necessário para extrair 90% do ácido acético

As correntes de Extracto e Refinado obtidas têm as seguintes características e composições:

Name	Alimentação	MTBE	Extracto	Refinado
Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature [C]	25.00	25.00	24.95	24.95
Pressure [kPa]	101.3	101.3	101.3	101.3
Molar Flow [kgmole/h]	5.470	3.415	3.918	4.967
Mass Flow [kg/h]	100.0	301.0	307.4	93.59
Liquid Volume Flow [m3/h]	0.1001	0.4036	0.4082	9.547e-002
Heat Flow [kJ/h]	-1.562e+006	-1.100e+006	-1.245e+006	-1.418e+006
Name	Alimentação	MTBE	Extracto	Refinado
Comp Mass Flow (H2O) [kg/h]	98.0000	0.0000	9.5878	88.4122
Comp Mass Flow (MTBE) [kg/h]	0.0000	301.0216	295.9943	5.0273
Comp Mass Flow (AceticAcid) [kg]	1.5000	0.0000	1.3500	0.1500
Comp Mass Flow (Furfural) - 2 [kg]	0.5000	0.0000	0.5000	0.0000
Comp Mole Frac (H2O)	0.9945	0.0000	0.1358	0.9880
Comp Mole Frac (MTBE)	0.0000	1.0000	0.8571	0.0115
Comp Mole Frac (AceticAcid)	0.0046	0.0000	0.0057	0.0005
Comp Mole Frac (Furfural)	0.0010	0.0000	0.0013	0.0000

Figura 7-29 Correntes da coluna de Extracção

7.2.2. Coluna de Destilação D-001

O extracto é a corrente que sai pelo topo da coluna de extracção e é rica em solvente orgânico, MTBE, contendo ácido acético e furfural e ainda água, que apresenta alguma solubilidade em MTBE. Pretendem-se recuperar os compostos extraídos e recircular o solvente e a água para a coluna de extracção.

Os parâmetros a otimizar para a coluna de destilação serão o número de pratos, o prato de alimentação e a temperatura da corrente de alimentação, verificando-se o efeito destes parâmetros na razão de refluxo e consumo energético necessário para assegurar a separação desejada. Como especificação para esta coluna, pretende-se separar 99 % do ácido acético de entrada.

7.2.2.1. N° de Andares

Antes de mais, é necessário verificar qual a razão de refluxo mínima para a separação pretendida (99% de ácido acético recuperado), verificando a influência do número de pratos na energia necessária.

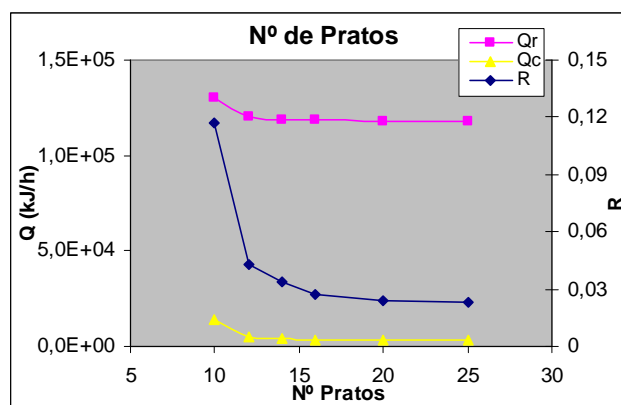


Figura 7-30 Variação do N° Pratos no dimensionamento da Coluna D-001

Através do gráfico obtido pode-se verificar que a razão de refluxo mínima para esta operação será de aproximadamente 0,03 (n° de pratos infinito). Por outro lado, o número de pratos mínimo será de 9, tendendo para infinito a razão de refluxo e a energia necessária. A coluna deve ser então dimensionada entre estes dois pontos. Assim, para uma razão de refluxo 35% superior à razão de refluxo mínima, necessitaremos de uma coluna com 14 andares. Poderemos verificar pelo gráfico que a energia necessária para esta separação não diminui significativamente com o aumento de andares de separação, pelo que uma coluna de 14 andares é a indicada.

7.2.2.2. Andar de alimentação

Fixando o número de andares, é necessário verificar qual o andar óptimo para a entrada da alimentação. O prato de alimentação de uma coluna de destilação é o ponto onde a mistura que se pretende separar é introduzida no interior da coluna. A sua localização divide fisicamente a coluna em duas regiões com características muito diferentes. A porção da coluna acima do ponto de alimentação é denominada secção de rectificação e é rica em espécies voláteis e deverá ter dimensão suficiente para cumprir as especificações relativas à corrente de destilado. Por outro lado a porção de baixo denomina-se secção de stripping e caracteriza-se por possuir maior concentração de espécies menos voláteis e deverá igualmente ter uma dimensão adequada ao cumprimento das especificações relativas à corrente de resíduo. A melhor localização da alimentação é avaliada através dos custos de operação, ou seja, através do consumo energético. (figura 7-31)

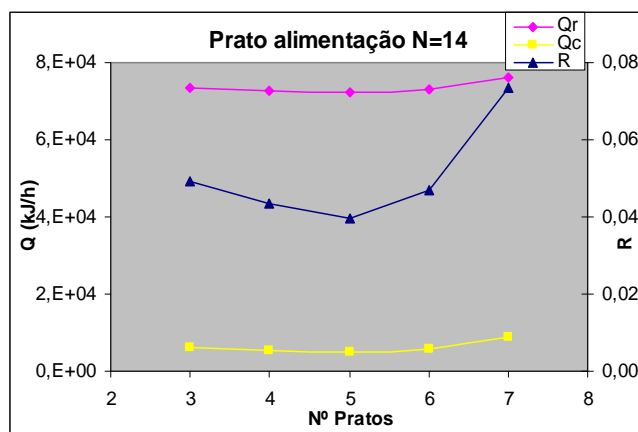


Figura 7-31 Determinação do Andar óptimo de alimentação para a coluna D-001

Para esta coluna, o andar óptimo de alimentação é o prato número 5. No entanto não há grande variação de energia necessária, apenas na razão de refluxo.

7.2.2.3. Temperatura de Alimentação

A temperatura à qual a corrente de alimentação é introduzida na coluna influencia não só o perfil interno de concentrações mas também os consumos energéticos no ebulidor e no condensador. Os perfis de concentração são afectados sobretudo pela fase em que a alimentação se encontra (vapor, vapor+líquido, líquido). Em termos energéticos, geralmente um aumento na temperatura da corrente de alimentação faz aumentar o consumo energético do condensador, mas em simultâneo provoca uma diminuição nos gastos do ebulidor.

A melhor solução é, em geral, um compromisso energético tendo como principal parâmetro a minimização da energia mais dispendiosa ou a não disponível na instalação. No nosso projecto, como se viu atrás a energia mais cara será a de vapor, pelo que se pretenderá minimizar as necessidades energéticas no ebulidor.

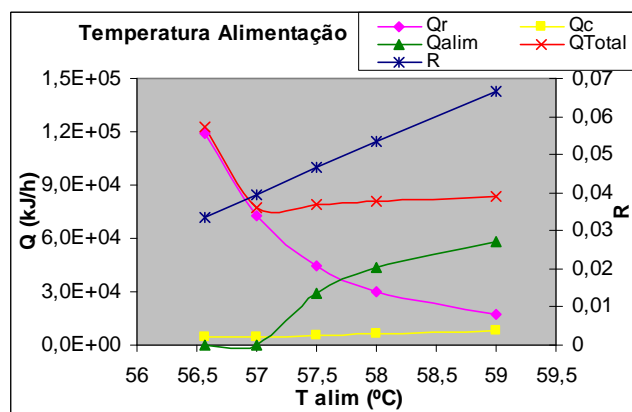


Figura 7-32 Determinação da Temperatura de Alimentação ideal para a coluna D-001

Como se pode verificar na figura 7-32, a temperatura da corrente de alimentação influencia o consumo energético no condensador e no ebulidor. A variação ocorre em sentido oposto, ou seja, um aumento da temperatura de corrente de alimentação provoca uma diminuição do consumo energético do ebulidor mas um acréscimo nos gastos do condensador. No entanto é necessário verificar também a necessidade de aquecer a corrente de alimentação, pelo que se deverá aproveitar energeticamente correntes com maior energia, usando permutadores de calor. Uma forma simples será a de aproveitar a

energia do destilado que poderá aquecer a corrente de alimentação da própria coluna. Em geral, uma alimentação líquida com temperatura próxima da temperatura de ebulição da corrente é a que produz melhores resultados em termos energéticos.

7.2.2.4. Definição das Especificações

Após o desenho da coluna, isto é, após ser determinado o número de andares, o prato de alimentação e a temperatura de alimentação ideal, pode-se efectuar um estudo das especificações da separação. Admitindo que o ideal seria uma separação a 100%, sabe-se no entanto que, quanto mais exigente é a separação, mais elevados são os custos de energia associados. Efectuou-se portanto um pequeno estudo de modo a verificar as necessidades energéticas associadas ao aumento da separação entre o ácido acético e a água na coluna D-001, estando os resultados apresentados na seguinte figura:

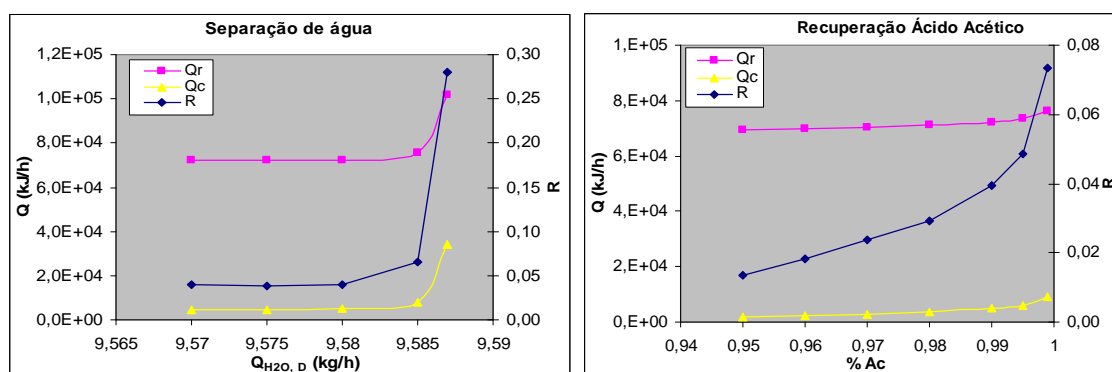


Figura 7-33 Aumento da energia associada ao aumento da separação especificada

Para recuperações de ácido acético elevadas, verifica-se um aumento considerável da razão de refluxo, no entanto o consumo energético aumenta mas não de forma tão denunciada. Por esta razão, uma separação de 99% pode ser considerada viável. Para a separação de água, representada aqui pelo caudal de água que sai no destilado, verifica-se que a especificação de 9,58 kg/h (separação de 99, 7%) é exequível.

7.2.3. Coluna de Destilação D-002

A corrente de fundo da coluna D-001 é rica nos solutos do condensado que se pretendiam extrair: ácido acético e furfural. No entanto, pretende-se obter estes compostos isoladamente, pelo que é necessário separar um do outro por destilação.

Os parâmetros a optimizarem para a coluna de destilação serão o número de pratos e o prato de alimentação, sendo que a temperatura da corrente de alimentação é a da corrente de fundo da coluna D-001 (125°C). Como especificação para esta coluna, pretende-se recuperar 99% do furfural da entrada e com uma pureza de 99%.

7.2.3.1. N° Pratos

Procedeu-se de igual forma ao efectuado para a coluna D-001. Os resultados obtidos apresentam-se de seguida.

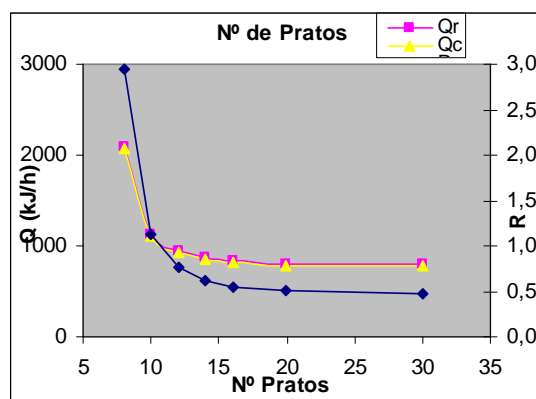


Figura 7-34 Determinação do número de pratos para a coluna D-002

Do gráfico anterior pode-se retirar que a razão mínima de refluxo é aproximadamente 0,5 e que o nº mínimo de pratos é 7. Por esta razão optou-se por usar uma coluna com 14 andares de separação, pois um aumento de andares a partir daí não reduz significativamente o consumo energético nem a razão de refluxo.

7.2.3.2. Andar de alimentação

Para a coluna de 14 andares, verificou-se que o andar óptimo de alimentação se situa entre o 7º e o 8º:

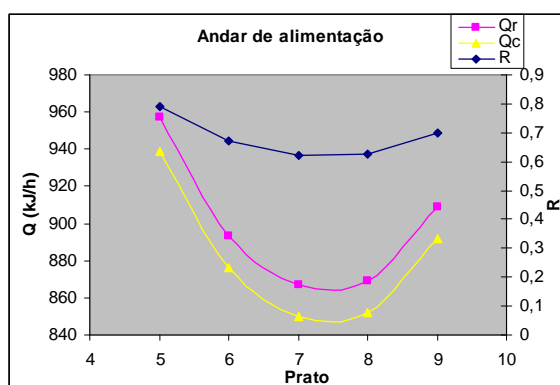


Figura 7-35 Determinação do andar de alimentação para a coluna D-002

7.2.4. Coluna de Destilação D-003

Na coluna D-003 pretende-se remover o solvente da corrente de refinado, de modo a que possa ser enviada como efluente sem que ultrapasse os limites ambientais, sendo que se pretende que o MTBE no efluente aquoso seja inferior a 1 ppm.

Esta coluna de destilação será por vapor directo, pelo que não existirá ebulidor. A corrente de vapor entrará na coluna pelo fundo. Pretende-se otimizar quer o número de andares necessários e o respectivo andar de alimentação, mas também o caudal de vapor necessário, reduzindo o consumo de energia no condensador e o fluxo de água que sairá pelo topo.

7.2.4.1. N° Pratos

Fixando o vapor de água de 4 bar com um caudal de 10 kg/h, iremos verificar a variação da energia necessária no condensador e o caudal de água que sai pelo destilado, que pretendemos minimizar, com o número de andares da coluna.

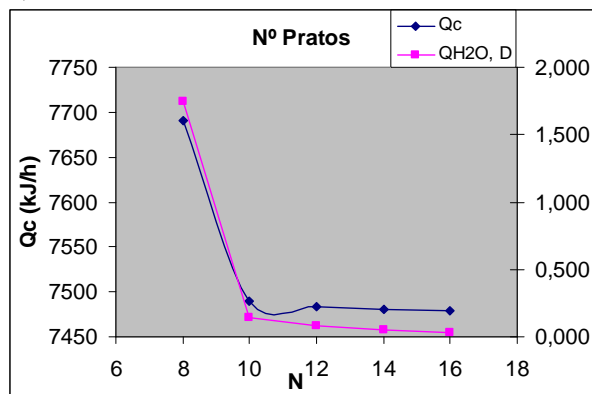


Figura 7-36 Determinação do Número de Pratos para a coluna D-003

Pelo gráfico anterior verificamos que o número mínimo de pratos deverá ser de 7, mas que a partir de 10 o consumo no condensador estabiliza. Deste modo, e para o caudal de vapor utilizado, uma coluna com 10 andares é suficiente.

A alimentação a esta coluna deverá ser feita pelos primeiros andares do topo da coluna, uma vez que o solvente a vaporizar é volátil e encontra-se em reduzidas quantidades.

7.3. Integração Energética de Processo: Método de “Pinch”

A Integração energética de Processo é uma aproximação eficiente que permite às indústrias aumentarem o lucro processual através da redução do consumo de energia, água e matéria-prima, assim como na redução de emissões de gases e de resíduos. De entre os métodos de integração de processos, a análise “Pinch” é certamente a mais utilizada. Isto deve-se à simplicidade dos seus conceitos de base e, especialmente, aos excelentes resultados obtidos em numerosos projectos realizados por todo o mundo. [25]

O conceito de integração energética de processo refere-se à análise e optimização de processos industriais largos e complexos, através de melhorias implementadas ao processo, unidades de operação e suas interações, de modo a maximizar o uso eficiente de energia, água e matéria-prima.

Nos últimos 25 anos, o método de análise “Pinch” tem sido utilizado frequentemente e a sua técnica aperfeiçoada. Esta técnica fornece ferramentas que permitem investigar os fluxos de energia num processo e identificar a maneira mais económica para maximizar a recuperação de calor e minimizar as necessidades de utilidades externas (vapor ou água de arrefecimento).

A altura ideal para aplicar a análise “pinch” é durante a planificação do processo ou durante modificações que impliquem elevados investimentos. Durante o desenho de uma nova planta industrial conseguem-se as melhores melhorias em eficiência energética, reduzindo também o investimento. No entanto, normalmente é necessário um elevado investimento de capital inicial. O método de “pinch” pode ser especificado para que seja maximizado o retorno desse investimento, avaliando simultaneamente a combinação de ideias de processo.

Os projectos optimizados com o método de pinch, conseguem normalmente obter os seguintes resultados:

- Redução de consumo de energia na ordem dos 10 a 35%
- Redução do consumo de água na ordem dos 25 a 40%

7.3.1. Necessidades Mínimas de Aquecimento e Arrefecimento

O primeiro passo numa análise de integração energética é a determinação das necessidades mínimas de energia para uma rede de permutadores de calor. Em qualquer processo existem correntes que necessitam de serem aquecidas e outras de serem arrefecidas. A diferença entre a energia disponível nas correntes quentes e a energia que é necessário fornecer para as correntes frias é a energia mínima que deve ser fornecida ou removida do processo.

Para o processo em optimização¹, identificaram-se as correntes quentes e frias apresentadas na seguinte tabela. Verifica-se à partida que as últimas correntes, por apresentarem um caudal muito mais reduzido que as restantes, apresentam uma quantidade de energia que se poderá desprezar, podendo simplificar-se a integração do processo a apenas duas correntes frias e duas correntes quentes.

Tabela 7-23 Descrição energética das correntes de processo

Corrente	Condição	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	Cp(kJ/kg°C)	F (kg/h)	F.Cp(kJ/s°C)	ΔH (kW)
Extracto	FRIA	25	57	2,129	306	0,181	-5,79
Refinado	FRIA	25	67	4,084	104	0,118	-4,96
MTBE+H ₂ O	QUENTE	57	25	1,672	304	0,141	4,52
Efluente Aq	QUENTE	100	50	4,197	108	0,126	6,30
MTBE rec	QUENTE	57	25	2,33	6	0,004	0,12
HAc	QUENTE	114	35	1,783	1,4	0,001	0,05
Furfural	QUENTE	160	35	2,096	0,5	0,000	0,04
						Total =	0,067

O calor associado a cada corrente é determinado usando a seguinte equação:

$$Q = F.Cp.\Delta T \quad \text{Eq. 7-13}$$

Como se mostra na tabela, é necessário retirar do processo um mínimo de energia de 67 kJ/s. Contudo, este cálculo não considera o facto de que o calor só pode ser transferido de uma corrente quente para uma fria se a temperatura da corrente quente for superior à da corrente fria.

Uma maneira simples de verificar que a transferência de energia decorre sempre da corrente com temperatura superior para a corrente mais fria, é apresentada por Hohmann, Umeda e tal., e Linnhoff e Flower.[26-28] Deve-se definir uma temperatura mínima para a diferença de temperaturas entre as correntes, podendo ser representado em termos gráficos, em que se colocam lado a lado as correntes quentes e as frias, mas com a escala de temperaturas a diferirem esse ΔT_{min}. A figura seguinte mostra o que se obtém para o processo em estudo.

¹ Ver capítulo 7.2.1. Caudal de alimentação=100kg/h (HAc=1,5% e F=0,5%)

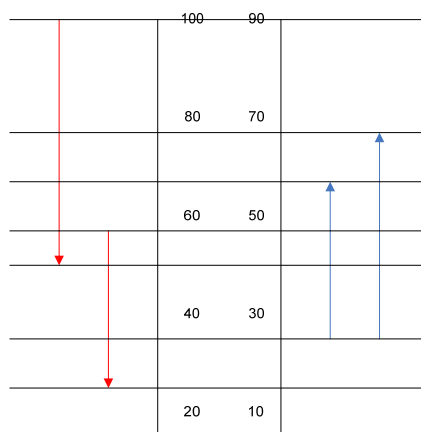


Figura 7-37 Escala de temperaturas com correntes do processo ($\Delta T_{\min}=10^{\circ}\text{C}$)

A escala de temperaturas é dividida de modo a que as extremidades de todas as correntes correspondam aos intervalos de temperaturas criados. Para cada intervalo, o calor das correntes quentes pode ser transferido para as correntes frias. O somatório do calor a ser transferido é determinado para cada intervalo do seguinte modo:

$$Q = \left(\sum (F.Cp)_{\text{quente}} - \sum (F.Cp)_{\text{fria}} \right) \Delta T \quad \text{Eq. 7-14}$$

Os resultados para todos os intervalos são apresentados a seguir. Salienta-se que a soma de todo o calor disponível em todos os intervalos é o mesmo que a diferença entre o calor disponível obtido anteriormente, de aproximadamente 64 W.

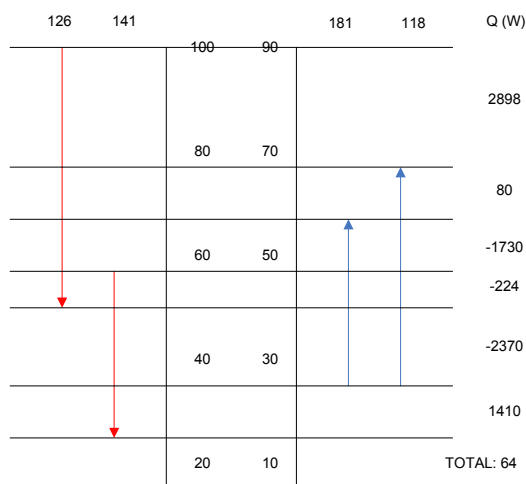


Figura 7-38 Energia da rede disponível em cada intervalo de temperaturas

Tomando todo o calor disponível nos intervalos de temperaturas mais elevados e transferindo para as correntes frias dos intervalos de temperatura abaixo e repetindo para todos os intervalos, é garantido a possibilidade de transferência de calor. Quando a disponibilidade de calor das correntes quentes termina, é necessário fornecer energia externa, utilizando vapor de água usualmente. As correntes quentes que se encontrem nos intervalos de temperatura mais baixos necessitarão de perderem energia para uma utilidade de arrefecimento. A figura seguinte, denominada de diagrama em Cascata, representa a forma como o calor é transferido desde as temperaturas mais elevadas para baixo.

A diferença entre as necessidades energéticas de aquecimento e de arrefecimento continua consistente com os resultados anteriores: 64 W.

Pode-se ainda observar que não existe transferência de energia entre o 5º e 6º intervalos de temperatura. A este ponto chama-se “pinch”, que corresponde aos 35°C para as correntes quentes e 25°C para as frias, sendo a média utilizada para determinar o ponto pinch: 30°C.

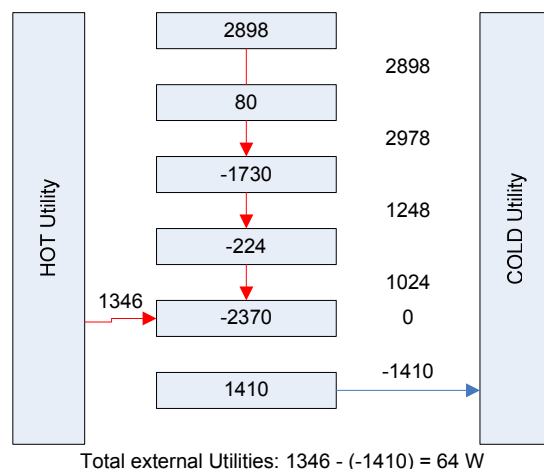


Figura 7-39 Diagrama em Cascata

7.3.2. Determinação do ponto “pinch”

A temperatura do ponto pinch insere uma quebra no desenho do problema. O calor é apenas fornecido acima do ponto pinch e apenas removido abaixo do ponto pinch. São portanto determinadas as seguintes heurísticas:

- Não transferir calor através do ponto pinch.
- Adicionar calor apenas acima do pinch.
- Arrefecer apenas abaixo do pinch.

Adicionalmente se a diferença de temperaturas mínima for ajustada, a energia mínima a fornecer ao sistema é alterada. Pode-se construir o diagrama de Temperatura-Entalpia para visualizar os efeitos do ΔT_{min} .

Para construir esse diagrama, primeiro é necessário calcular a entalpia acumulada das correntes quentes para todos os intervalos de temperatura, definindo como condição base que à temperatura mínima, $H=0$ W. Da mesma forma são calculadas as entalpias acumuladas para as correntes frias, sendo no entanto definida como entalpia base, a energia que é necessário remover do sistema (1410 W). Assim, obtêm-se os seguintes resultados:

Tabela 7-24 Valores de Entalpias e Entalpias acumuladas

Quente			Fria		
Ti (°C)	H (W)	H acumulado (W)	Ti (°C)	H (W)	H acumulado (W)
25	0	0	25	1410	1410
35	1410	1410	40	4485	5895
50	2115	3525	47	2093	7988
57	1869	5394	57	2990	10978
67	1260	6654	67	1180	12158
77	1260	7914	90	0	12158
100	3243	11157			

Estes resultados são de seguida apresentados num diagrama de H acumulado em função de T. A estas curvas são chamadas de curvas compostas, pois incluem o efeito acumulado de todas as correntes.

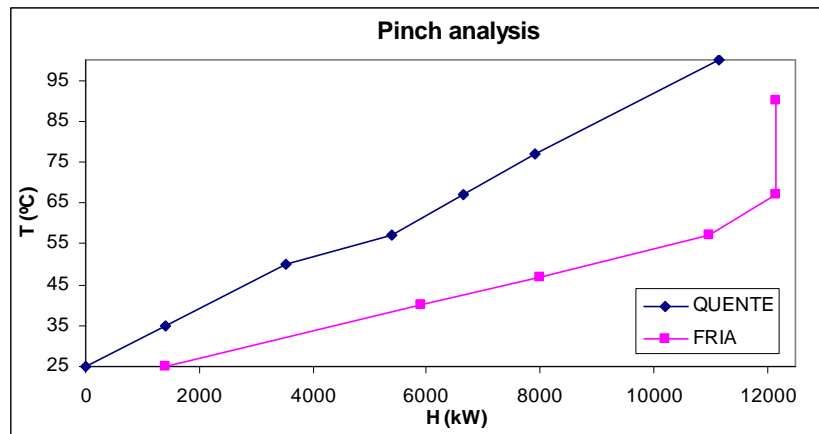


Figura 7-40 Diagrama Temperatura-Entalpia ($\Delta T_{min}=10^{\circ}\text{C}$)

Podemos verificar neste diagrama que o ponto em que as curvas se encontram mais próximas corresponde à temperatura de 35°C (quente) e 25°C (fria), sendo este ponto definido como o pinch do processo.

Um outro diagrama que é útil chama-se diagrama de Grand. Para preparar este diagrama, primeiro deve-se iniciar na temperatura de pinch, atribuindo o valor zero. Neste caso teremos que o pinch será a $T=30^{\circ}\text{C}$ (média entre corrente quente e fria) com $H=0$, acumulando as entalpias a partir desse ponto para todos os intervalos de temperatura.

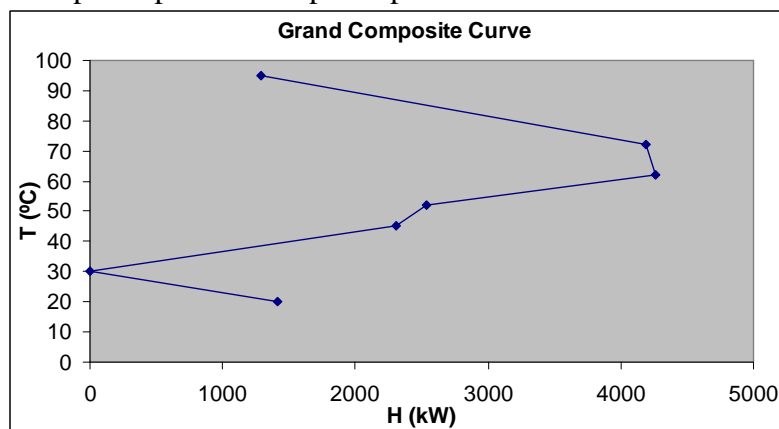


Figura 7-41 Curva de Grand

7.3.3. Rede de Permutadores de Calor

Conhecendo as necessidades mínimas de energia a fornecer ou remover do sistema, segue-se a definição do desenho da rede de permutadores de calor. Segundo Linnhoff e Hindmarsh, o procedimento correcto a seguir será dividir o sistema em duas partes distintas. Acima e abaixo da temperatura do ponto pinch.

7.3.3.1. Desenho acima do ponto pinch

Quando se fazem emparelhamentos de correntes quentes com frias, tem de se tomar em atenção as heurísticas enunciadas anteriormente, em que só se pode adicionar calor acima do ponto pinch. O calor máximo transferido entre correntes corresponde à energia mínima de uma das correntes (a fornecer ou a remover). Pode-se calcular a temperatura final das correntes após a transferência de energia, através da seguinte equação:

$$Q = F.C_p.\Delta T = F.C_p.(T_{out} - T_{in})$$

Eq. 7-15

Na seguinte figura está esquematizado uma possível rede de permutadores de calor acima do ponto pinch. Como poderemos verificar, serão necessários 4 permutadores, o que corresponde à seguinte equação de determinação do número de permutadores:

$$n^{\circ} \text{ permutadores} = n^{\circ} \text{ correntes} + n^{\circ} \text{ utilidades} - 1 \quad \text{Eq. 7-16}$$

Também verificamos que o calor necessário a remover ao sistema é de 1346 W, como se tinha previsto no capítulo anterior.

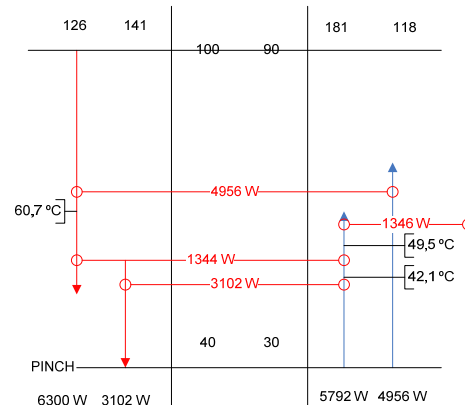


Figura 7-42 Desenho da rede de permutadores acima do ponto pinch

7.3.3.2. Desenho abaixo do ponto pinch

Para o processo em estudo, e dado que abaixo do ponto pinch só existe uma corrente quente, então só será necessário efectuar a remoção de calor dessa corrente.



Figura 7-43 Desenho da rede de permutadores abaixo do ponto pinch

7.3.3.3. Rede global de permutadores

No total serão necessários 5 permutadores de calor, sendo que um será para fornecer energia de uma utilidade, outro para remover energia por arrefecimento e três deles para transferência de calor entre correntes. Em seguida, verificar-se-á no simulador a implementação desta rede de permutadores.

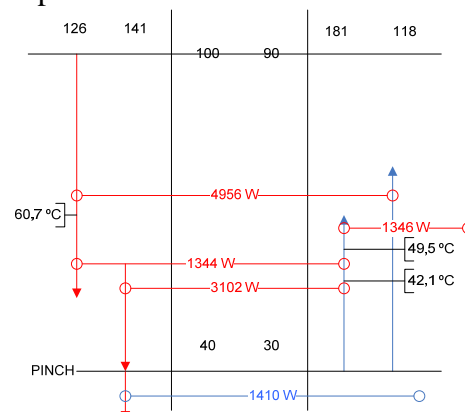


Figura 7-44 Rede Global de permutadores de calor

7.4. Simulação do Processo

Após optimização efectua-se uma simulação de modo a obter os resultados globais do processo.

O processo já foi descrito anteriormente, mas vale a pena salientar alguns pontos que foram implementados no simulador em Hysys:

- O solvente é recirculado, de modo a que seja minimizado a necessidade de utilizar um Make-up de solvente fresco. O balanço efectuado pelo simulador admite um erro de 1% para o balanço mássico no reciclo, pelo que existe uma discrepância entre os caudais de entrada e saída (corrente 2 e corrente MTBE na figura 7-45).
- As correntes de destilado são aproveitadas energeticamente para pré-aquecer as correntes de alimentação das colunas de destilação. A rede de permutadores segue o determinado pelo método de pinch.

A simulação do processo em Hysys permite de uma forma mais rápida obter resultados globais do processo, quer em termos de consumo energético quer em balanços materiais do sistema. Será possível identificar as separações onde existe um consumo energético mais elevado, como também verificar os caudais e composições dos produtos finais.

As especificações de separação apresentam-se na tabela seguinte. Na coluna de extracção pretende-se extrair 90% do ácido acético que se encontra na corrente de alimentação. Na coluna de destilação D-001, pretende-se recuperar 99,0% do ácido acético que se encontra no extracto e recircular 99,7% de água. Na coluna D-002, separa-se 99,0% de ácido acético do Furfural, que se pretende que saia com 99,0% de pureza. Finalmente, no stripping D-003 o efluente aquoso deverá sair com uma fracção molar de MTBE menor que 1 ppm.

Tabela 7-25 Especificações e N° andares das colunas usadas na simulação em Hysys

	Especificações	Nº Pratos	N_alimentação
E-001	90% Extracção HAc	15	-
D-001	99.0% Recuperação HAc 99.7% Recuperação H ₂ O	14	8
D-002	99.0% Recuperação HAc 99.0% Pureza Furfural	14	7
D-003	1E-6 Fracção molar MTBE/efluente	10	1

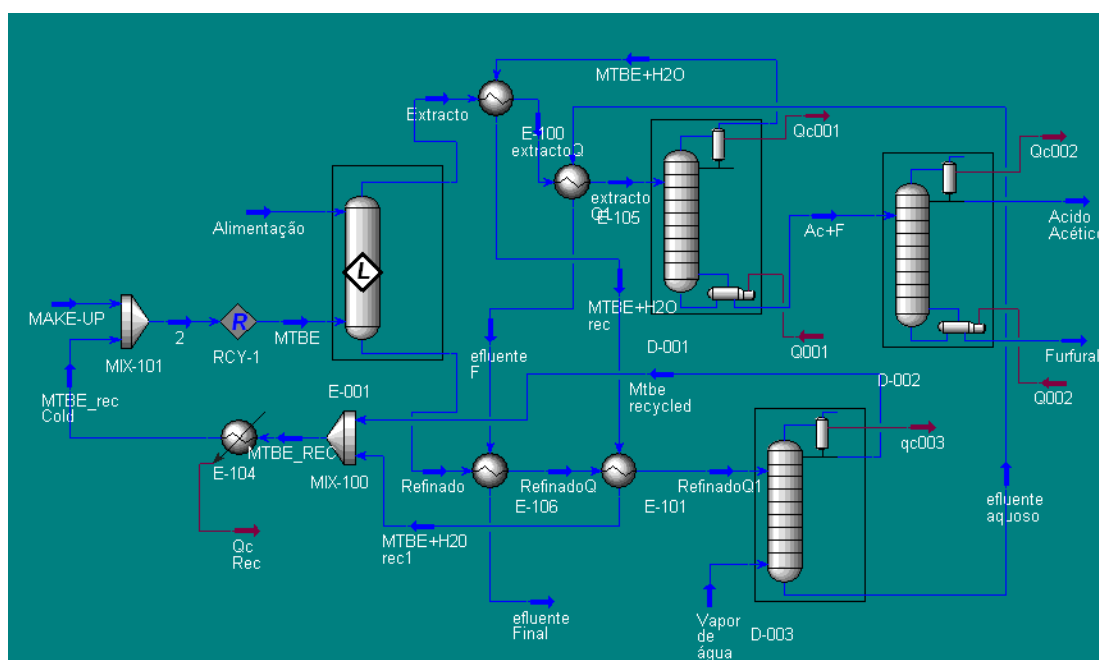


Figura 7-45 Diagrama de Fluxo do Processo, em simulação Hysys

7.5. Estudo de viabilidade económica

7.5.1. Estimativa de gastos energéticos

Efectuou-se uma estimativa dos custos de produção para poder apreciar as possibilidades de lucro do processo. Estes custos podem ser obtidos a partir da simulação efectuada em Hysys, a qual indica as necessidades em termos energéticos e a quantidade de produto obtida. Os custos energéticos principais incluem o vapor de água e água de arrefecimento. Não foram contabilizados outros custos de funcionamento, tais como, electricidade, Make-up de solvente, gastos de manutenção, mão-de-obra.

Partindo da simulação do processo de extracção dos condensados com caudal de 66,1 ton/h e concentração mássica de ácido acético de 1,09 %, verificaram-se os gastos energéticos principais do processo (vapor e água de arrefecimento), que se encontram na figura seguinte. A necessidade energética associada à coluna de destilação D-001 apresenta-se à partida como a que contribui para mais de metade dos gastos totais. Isto deve-se essencialmente ao elevado caudal de solvente e água que a evaporar, logo é necessário fornecer uma elevada quantidade de energia. Para a coluna de stripping do solvente, D-003, é necessário fornecer vapor de rede em grande quantidade. Neste caso não existe a possibilidade de recuperar o vapor utilizado, uma vez que este condensa e sai com o efluente.

Verifica-se claramente que as colunas D-001 e D-003 são as que contribuem de forma significativa para os gastos totais do processo. Uma redução dos caudais iniciais será favorável para que o processo seja viável, quer através do aumento de eficiência da extracção, quer por optimização das colunas de destilação, ou ainda realizando uma pré-concentração da alimentação.

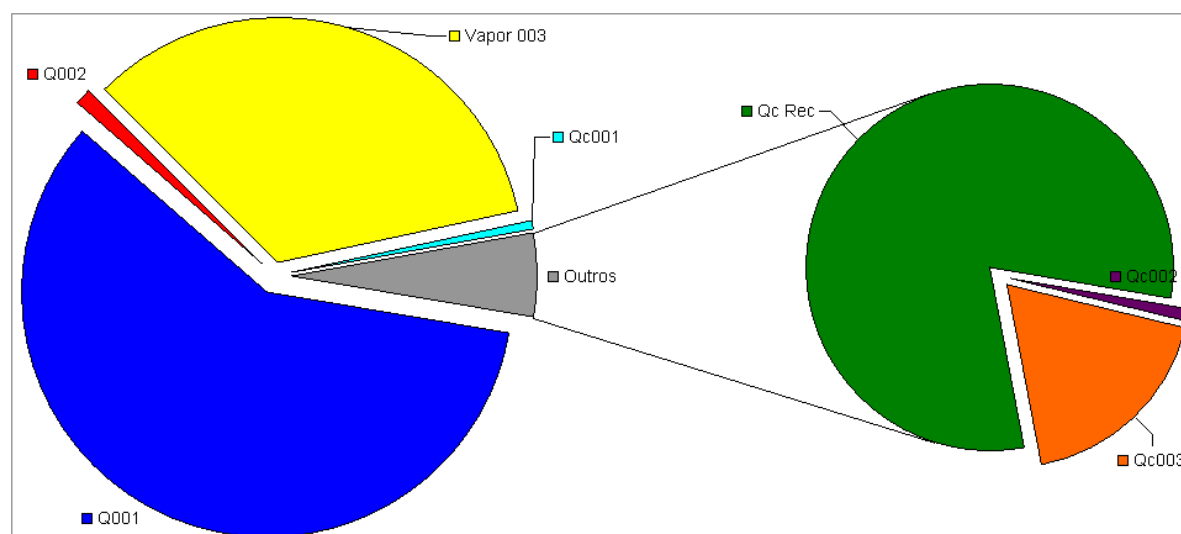


Figura 7-46 Gastos energéticos principais do Processo

7.5.2. Estudo de viabilidade usando diferentes condensados

Simulou-se o processo usando várias alimentações diferentes, conforme se apresenta na tabela seguinte. Para cada caso foi utilizado um condensado diferente (conforme foi descrito no capítulo 3). O caso 3 representa o total de condensados que saem do processo de evaporação de múltiplo efeito. Do caso 4 a 9, utiliza-se como alimentação ao processo apenas uma fracção dos condensados. Assim, para o caso 4, o condensado a ser processado é o que sai do evaporador de efeito II, sendo o restante enviado como efluente para tratamento. No caso 5, aproveita-se o condensado até ao evaporador de efeito III e assim

consequentemente até ao caso 9. As concentrações e caudais de condensados são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 7-26 Processos estudados em simulação por Hysys

CASO	Descrição	Q_{Alim} (ton/h)	C_{HAc} (% m/m)	C_F (% m/m)
3	Total condensados	66,1	1,1	0,007
4	Efeito 2	13,8	1,4	0,006
5	Efeito 3	26,1	1,3	0,007
6	Efeito 4	36,6	1,3	0,007
7	Efeito 5	45,4	1,2	0,006
8	Efeito 6	55,8	1,1	0,005
9	Efeito 7	66,1	1,1	0,005
10	Pré-concentração a 2%	36,1	2,0	0,013
11	Pré-concentração a 5%	14,5	5,0	0,032
12	Pré-concentração a 10%	7,2	10,0	0,064

Para cada caso foi realizada uma simulação em Hysys. As necessidades energéticas do processo bem como a quantidade de produtos recuperada, dependem como seria de esperar, das condições da alimentação ao processo. Na figura 7-47 são apresentados os gastos de processo por quantidade de Ácido Acético produzido, verificando-se que existe um aumento de gastos de processo com a diminuição da concentração de ácido acético inicial. Por outro lado, verifica-se que do efeito 5 para o efeito 6 existe um aumento mais acentuado, pelo que a possibilidade de desprezar os condensados que saem dos dois últimos evaporadores, pode ser benéfica. Finalmente, verifica-se que a viabilidade do processo vai depender do preço de venda dos produtos. Se o ácido acético for vendido a um preço na ordem dos 500-600 €/ton, o processo não se apresenta viável. No entanto, vendendo na ordem dos 800-900 €/ton, consegue-se obter lucro no processo.

Dados do mercado internacional situam o preço para a venda do ácido acético aproximadamente entre os 500 e os 600 €/ton. (ver capítulo 4).

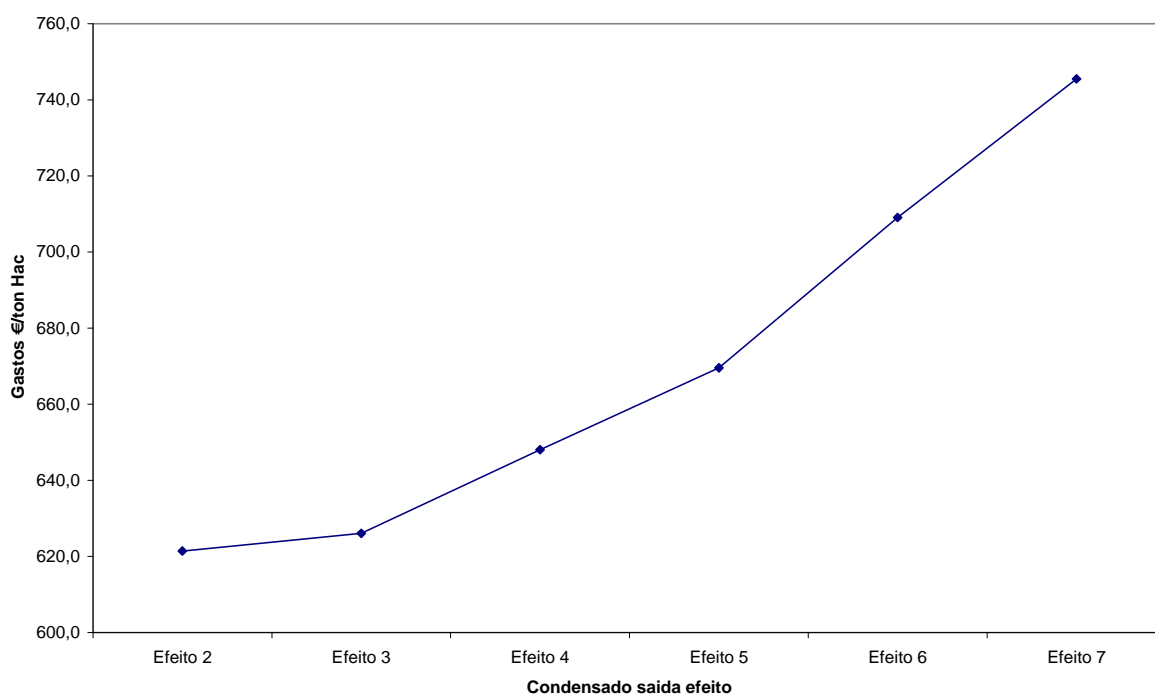


Figura 7-47 Comparação do aproveitamento de condensados à saída de cada evaporador

7.5.3. Estudo da viabilidade usando diferentes concentrações

Existe ainda uma alternativa, referida anteriormente no capítulo 6, que passa pela pré-concentração dos condensados. A viabilidade económica do processo dependerá assim, não só do preço de venda dos produtos obtidos, mas também das condições iniciais de alimentação.

Aumentando a concentração da alimentação, os caudais de processo serão menores, o que implica menos necessidades energéticas e equipamentos de menores dimensões. Existe portanto um claro benefício em se optar pelo aumento da concentração inicial da alimentação, no caso de ser possível realizá-la.

Os casos 10, 11 e 12, apresentados na tabela 7.26, foram simulações efectuadas, em que se pretendia estudar a dependência das necessidades energéticas do processo com a concentração inicial. Foram estudadas concentrações de 2, 5 e 10%, comparando com o caso 3, da totalidade dos condensados, com concentração mássica de ácido acético de 1,07%.

Na figura 7-48 verifica-se claramente que o processo é viável apenas a partir de uma concentração de ácido acético acima dos 2%, quando a venda de ácido acético se efectua ao preço de 500 €/ton. Aumentando o preço de venda, obviamente que a concentração de ácido acético a partir da qual o processo é viável, diminui.

Pelo gráfico da figura seguinte pode-se concluir também que existe um ligeiro abrandamento da subida do lucro de processo com o aumento da concentração a partir dos 5%. Assim, dependendo dos custos de operação da pré-concentração da alimentação, um aumento de concentração para 10 % poderá não compensar em relação a um possível aumento para 5%.

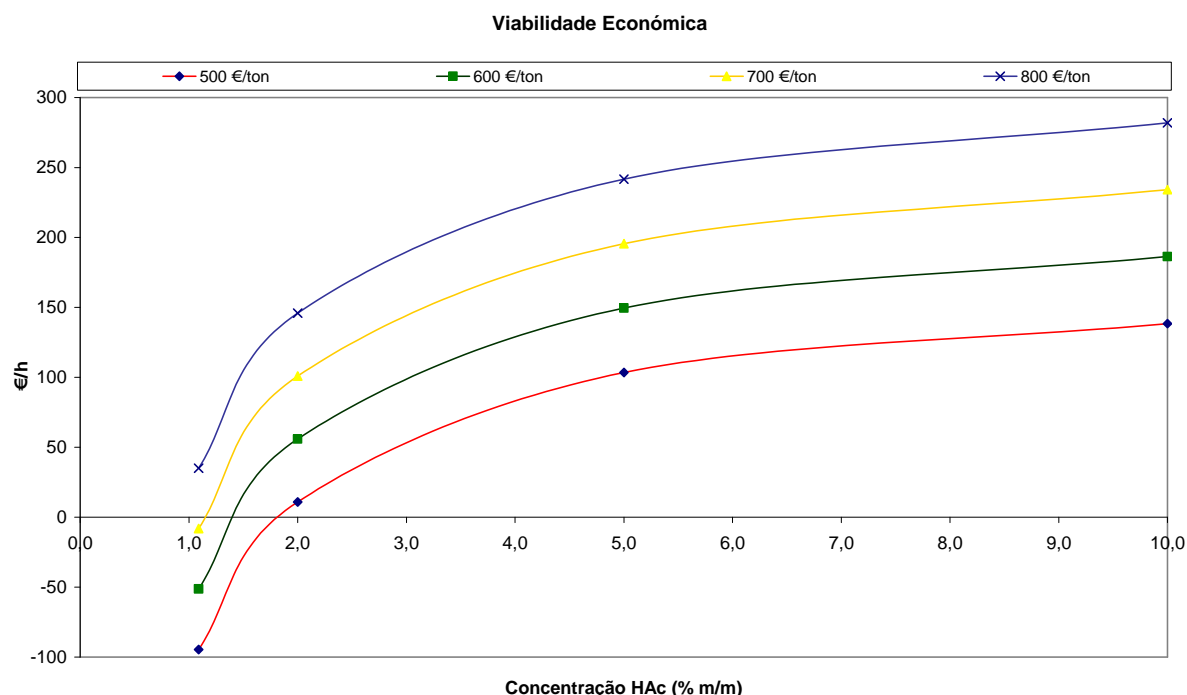


Figura 7-48 Estimativa de viabilidade económica do processo

8. Conclusões

A recuperação de ácido acético e furfural, a partir dos condensados de evaporação do licor do processo ao sulfito, pode ser obtido através de um processo de extracção líquido-líquido. As potencialidades económicas do processo de extracção dependem da concentração inicial dos solutos e do solvente utilizado.

A análise de amostras de condensados industriais, feita por HPLC, permitiu obter um perfil de concentrações de ácido acético e furfural ao longo da evaporação de efeito múltiplo. A concentração de ácido acético no condensado 10,9 g/L, variando entre as 7 g/L nos condensados do evaporador de efeito VII e as 14 g/L no evaporador de efeito II. Verificou-se que existe a formação de furfural ao longo do processo de evaporação devido a degradação de açúcares presentes no licor. A concentração de furfural varia entre as 0,8 g/L nos condensados do efeito III e as 0,2 g/L no efeito VI, encontrando-se nos condensados com concentração de 0,7 g/L.

O solvente MTBE (Metil TercButil Éter) é, de entre vários solventes propostos, aquele que apresenta propriedades mais vantajosas para extrair ácido acético e furfural, nomeadamente:

- Apresenta uma boa afinidade com os solutos, sendo que os coeficientes de partição foram determinados experimentalmente: ácido acético (0,86) e furfural (1,78);
- Tem uma solubilidade baixa em água (30 g/L);
- É muito volátil, o que permite a regeneração fácil e económica do solvente;
- Apresenta outras propriedades que favorecem o processo de extracção: baixa densidade, viscosidade e tensão superficial;
- Tem um preço bastante acessível em comparação com outros solventes (380 €/ton).

A regeneração do solvente será realizada por destilação, em que os solutos dissolvidos no Extracto, são recolhidos pela base, sendo que o solvente e a água recirculados ao extractor. De seguida o ácido acético é separado do furfural. O solvente que se dissolveu na fase aquosa é removido por um processo de destilação por injeção de vapor directo, de modo a respeitar os limites ambientais para emissão de MTBE em efluentes aquosos.

O processo foi simulado em Hysys, o que permitiu otimizar os parâmetros de operação, obtendo-se os seguintes resultados:

- Coluna E-001: Operando a 25°C e 1 atm, permite recuperar 90% do ácido acético usando uma proporção de caudal mássico de solvente – alimentação de 3:1. Serão necessários 15 andares de separação, podendo ser utilizada uma coluna de enchimento ou uma coluna de pratos perfurados.
- Coluna D-001: Usando uma coluna de 14 andares de separação, com alimentação ao 8º andar, consegue-se recircular 99,7% da água e a totalidade do solvente presentes na corrente de extracto, recuperando pela base os compostos ácido acético (99%) e furfural.
- Coluna D-002: Para separar 99% de furfural com pureza de 99% da mistura com ácido acético, é usada uma coluna de 14 andares com alimentação ao 7º andar.
- Coluna D-003: Pretendendo-se remover o solvente que se solubilizou na fase aquosa, reduzindo para uma quantidade de 1ppm, utiliza-se uma coluna por injeção de vapor directo, com 10 andares e alimentação no 1º andar. A quantidade de vapor utilizada será na proporção mássica de 1:10, em relação ao caudal de alimentação ao processo.

Definiu-se uma rede de permutadores de energia, por integração energética do processo pelo método de pinch, de modo a maximizar a recuperação de calor das correntes de processo e minimizar as necessidades de utilidades externas. A rede apresentará 4 permutadores de calor, pelos quais será aproveitada a energia das correntes quentes (corrente de reciclo de MTBE+água e de efluente aquoso) para aquecer as correntes frias

(extracto e refinado). Será necessário usar água de arrefecimento para remover energia à corrente de recirculação de MTBE para reduzir a temperatura a 25°C.

A viabilidade económica do processo dependerá do preço de venda dos produtos obtidos, mas também das condições iniciais de alimentação. Aumentando a concentração da alimentação, os caudais de processo serão menores, o que implica menos necessidades energéticas e equipamentos de menores dimensões. Existe um claro benefício económico em se aumentar a concentração inicial da alimentação. O processo é viável a partir de uma concentração mássica de ácido acético acima dos 2%, quando a venda de ácido acético se efectua ao preço de 500 €/ton, obtendo-se um ganho de aproximadamente 100 €/h se a concentração inicial for de 5%.

8.1. Perspectiva de futuros trabalhos

Com a possibilidade de continuação do desenvolvimento do processo de extracção de ácido acético e furfural, utilizando MTBE como agente extractor, os seguintes estudos deverão ser efectuados:

- Desenvolver um processo de separação que permita aumentar a concentração de ácido acético nos condensados, por remoção de água. Deverá ser estudada a possibilidade de aplicação da tecnologia de membranas.
- Analisar a presença de compostos orgânicos voláteis (COV) nos condensados, nomeadamente SO₂ e metanol. Definir e desenvolver um processo de separação para remover os COV antes da alimentação ao extractor.
- Realizar ensaios experimentais à escala laboratorial, do processo de extracção do ácido acético e de furfural dos condensados com MTBE. Verificar e avaliar a influência dos parâmetros de operação (quantidade de solvente, temperatura, concentração inicial). Optimizar as condições de operação.
- Realizar ensaios experimentais à escala laboratorial, dos processos de separação por destilação, das correntes de extracto e refinadas obtidas pelo processo de extracção. Verificar e avaliar a influência dos parâmetros de operação. Optimizar as condições de operação.
- Dimensionar os equipamentos industriais: coluna de extracção, colunas de destilação, permutadores de calor, bombas, tubagens e instrumentação.

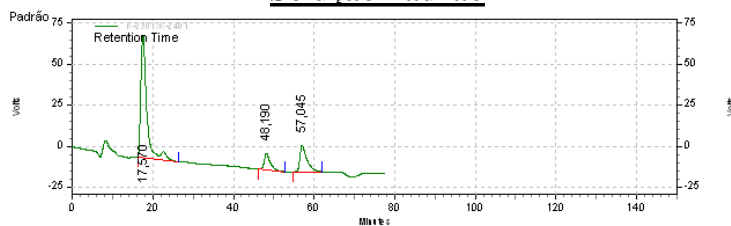
9. Bibliografia

1. Sjostrom, E., *Wood Chemistry, Fundamentals and applications*. 2nd ed ed, ed. A. Press. 1993, San Diego.
2. Smook, G.A., *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. 2nd ed, ed. A.W. Publications. 1992, Vancouver.
3. *Recovery of acetic acid by means of liquid-liquid extraction*. 2005, QVF engineering GMBH: Mainz.
4. Kurum, S. and Z. Fonyo, *Comparative study of recovering acetic acid with energy integrated schemes*. Applied Thermal Engineering, 1996. **16**(6): p. 487-495.
5. Yu, J., H. Li, and H. Liu, *RECOVERY OF ACETIC ACID OVER WATER BY PERVAPORATION WITH A COMBINATION OF HYDROPHOBIC IONIC LIQUIDS*. Chemical Engineering Communications, 2006. **193**(11): p. 1422 - 1430.
6. Bianchi, C.L., et al., *A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **40**(2): p. 93-99.
7. Watson, J.S., *Separation Methods for Waste and environmental Applications*, ed. M. Dekker. 1999, New York, USA.
8. Hanson, C., *Advanced Solvent Extraction*. 1982, University of Bradford: The Institution of Chemical Engineers.
9. Bastos, J.A., *Modelagem de Processo de Destilação Extractiva*, in *Departamento de Engenharia Química*. 1987, Faculdade de Engenharia do Porto: Porto.
10. Lira, C.T.E., J.R *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, ed. P. Hall. 1998, NJ.
11. Smith, J.M.V.N., H.C., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 3rd ed, ed. G. Dois. 1980, Rio de Janeiro.
12. Billet, R., *Packed Towers, in Processing and Environmental Technology*, ed. W.J.W. Sons. 1995.
13. Linniger, A.F., Zachary; Loukeris, Constantinos; et al, *Liquid-Liquid Extraction*. Senior Design CHE 396, ed. M. Corporation.
14. Treybal, R., *Liquid Extraction*. Second Edition ed, ed. M.-H.B. Company. 1963, New York.
15. Faria, J.L., Gomes, H.T., Figueiredo, J.L., *Oxidação Catalítica Degradativa de Poluentes Orgânicos em Efluentes Líquidos*
Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana, 1998.
16. Silva F.Bilé M., R.A., Nadais H., Arroja L., Capela I., *Avaliação do Comportamento de um Digestor Anaeróbio para o Tratamento do Condensado Gerado numa Fábrica de Pasta de Papel*, in *9.ª Conferência Nacional do Ambiente*. 2007: Aveiro, Portugal.
17. Mitani, M.M., et al., *Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **89**(2-3): p. 197-212.
18. BRASKEM, *Ficha de informação de segurança do Metil Terc Butil Éter*. 2005.
19. Graham, J.L., et al., *MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by ozonation and UV-ozonation*. Chemosphere, 2004. **54**(7): p. 1011-1016.
20. Chang, P.B.L. and T.M. Young, *Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment*. Water Research, 2000. **34**(8): p. 2233-2240.
21. Palmrose, G.V., *A Mill Test for the Exact Determination of Combined Sulfur Dioxide*. Paper Trade Journal, 1935. **100**: p. 38.

22. *Sulfur dioxide in sulfite cooking liquor*. 1984, TAPPI
23. Gmehling, J.e.a., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, ed. D.C.D. Series. 1995-2007, Frankfurt/Main.
24. DECHEMA, *DETERM ... on the WEB Thermophysical Properties of Pure Substances & Mixtures*. 1995-2007.
25. *Pinch analysis for the efficient use of energy, water & hydrogen*. Natural Resources Canada, 2003.
26. Linnhoff, B., *User Guide on Process Integration for the efficient use of Energy*. The institution of Chemical Engineers, UK, 1994.
27. Douglas, J.M., *Conceptual design of chemical processes*, ed. M. Hill. 1988, Boston (MA).
28. M. Villasin, e.a., *Heat Exchanger Networks*. Che 396 Senior Design, 2000.

10. ANEXOS: Cromatogramas obtidos por HPLC

Solução Padrão



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
17,570	7626745	72,04	73652	73,70
48,190	1018792	9,62	9962	9,97
57,045	1941739	18,34	16317	16,33

Totals	10587276	100,00	99931	100,00
--------	----------	--------	-------	--------

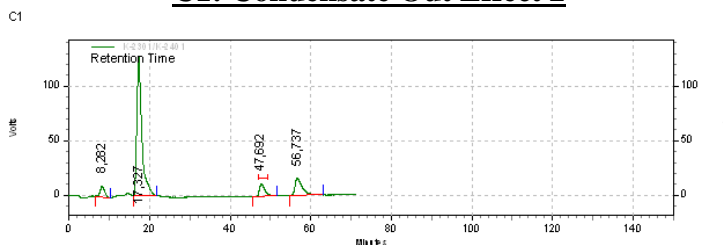
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,550	231673942	86,35	2263690	87,07
56,417	36624864	13,65	336295	12,93

Totals	268298806	100,00	2599985	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

Solução Padrão	Ácido Acético	A %	C (g/L)	K
		72,04	9,936	K _{Ac} 2,519
	Furfural	9,62	0,579	K _F 1,099
	Padrão Interno (Fenol)	18,34	1,004	

C1: Condensate Out Effect 2



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,282	762758	5,07	9824	5,99
17,327	11064143	73,60	127088	77,47
47,692	1134164	7,54	11471	6,99
56,737	2072085	13,78	15656	9,54

Totals	15033150	100,00	164039	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

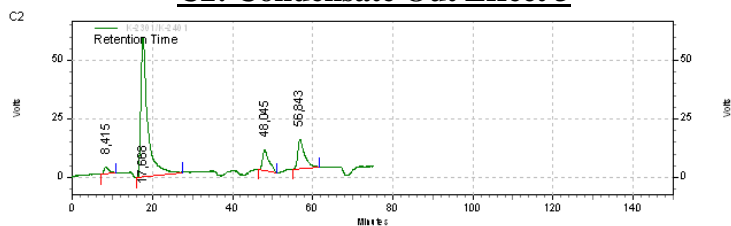
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,083	337350985	88,97	2846758	89,29
56,067	41823441	11,03	341574	10,71

Totals	379174426	100,00	3188332	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

C1		A %	C (g/L)
	Oligómeros	5,07	
	Ácido Acético	73,60	14,0
	Furfural	7,54	0,6
	Padrão Interno (Fenol)	13,78	1,0

C2: Condensate Out Effect 3



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,415	250860	2,57	2950	3,53
17,668	7029273	71,95	59183	70,90
48,045	988074	10,11	8889	10,65
56,843	1502082	15,37	12451	14,92

Totals	9770289	100,00	83473	100,00
--------	---------	--------	-------	--------

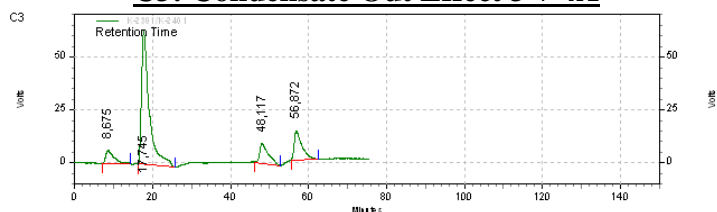
K-2600 [I] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,367	210428523	86,61	2010607	87,03
52,867	2425013	1,00	28887	1,25
56,217	30104901	12,39	270822	11,72

Totals	242958437	100,00	2310316	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
Oligómeros	2,57	
Ácido Acético	71,95	12,7
Furfural	10,11	0,8
Padrão Interno (Fenol)	15,37	1,1

C3: Condensate Out Effect 3 + 4A



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,675	853757	6,64	6101	6,62
17,745	8711002	67,78	63143	68,50
48,117	1403093	10,92	9198	9,98
56,872	1884002	14,66	13741	14,91

Totals	12851854	100,00	92183	100,00
--------	----------	--------	-------	--------

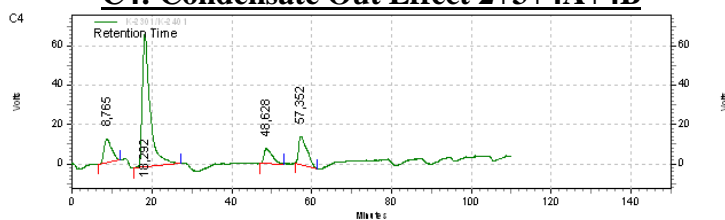
K-2600 [I] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,425	263279947	88,12	2000413	87,52
56,267	35507931	11,88	285362	12,48

Totals	298787878	100,00	2285775	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
Oligómeros	6,64	
Ácido Acético	67,78	12,1
Furfural	10,92	0,8
Padrão Interno (Fenol)	14,66	1,0

C4: Condensate Out Effect 2+3+4A+4B



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,765	1599554	11,46	11965	11,64
18,292	9188756	65,85	68717	66,85
48,628	1056381	7,57	7611	7,40
57,352	2109103	15,11	14498	14,10

Totals	13953794	100,00	102791	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

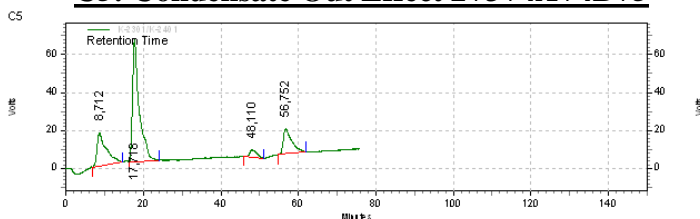
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,108	13043994	4,20	96209	4,49
47,983	257283529	82,87	1760808	82,16
56,692	40139487	12,93	286105	13,35
109,267	6156	0,00	29	0,00

Totals	310473166	100,00	2143151	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
C4		
Oligómeros	11,46	
Ácido Acético	65,85	11,5
Furfural	7,57	0,6
Padrão Interno (Fenol)	15,11	1,0

C5: Condensate Out Effect 2+3+4A+4B+5



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,712	2897999	22,31	17686	17,95
17,718	7628631	58,74	63991	64,95
48,110	487375	3,75	3820	3,88
56,752	1973396	15,19	13026	13,22

Totals	12987401	100,00	98523	100,00
--------	----------	--------	-------	--------

K-2600 [1] Results

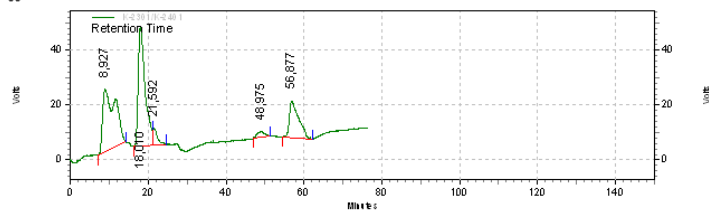
Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,375	175810527	83,01	1178254	81,16
56,042	35973229	16,99	273439	18,84

Totals	211783756	100,00	1451693	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
C5		
Oligómeros	22,31	
Ácido Acético	58,74	10,2
Furfural	3,75	0,3
Padrão Interno (Fenol)	15,19	1,0

C6: Condensate Out Effect 6

C6



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,927	5042876	37,58	22917	26,12
18,010	5347813	39,85	43295	49,35
21,592	508623	3,79	6068	6,92
48,975	288910	2,15	2045	2,33
56,877	2231741	16,63	13398	15,27

Totals	13419963	100,00	87723	100,00
--------	----------	--------	-------	--------

K-2600 [1] Results

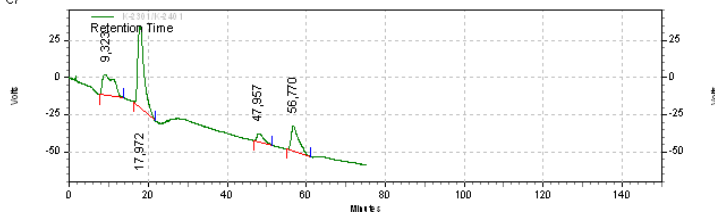
Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
48,167	100550382	74,70	530727	67,42
56,250	34056365	25,30	256410	32,58

Totals	134606747	100,00	787137	100,00
--------	-----------	--------	--------	--------

	A %	C (g/L)
Oligómeros	37,58	
Ácido Acético	43,64	6,9
Furfural	2,15	0,1
Padrão Interno (Fenol)	16,63	1,0

C7: Condensate Out Effect 7

C7



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
9,323	2818501	23,79	13990	15,48
17,972	6075017	51,27	53927	59,65
47,957	660044	5,57	5504	6,09
56,770	2294611	19,37	16978	18,78

Totals	11848173	100,00	90399	100,00
--------	----------	--------	-------	--------

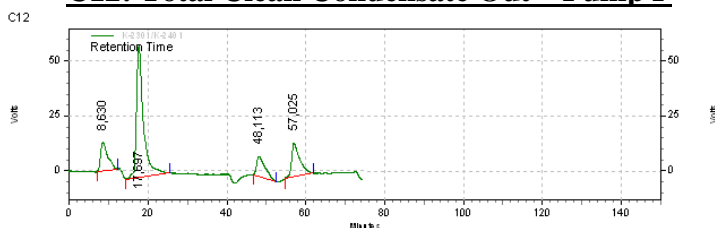
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,408	165263541	80,13	1350349	79,77
56,125	40974831	19,87	342430	20,23

Totals	206238372	100,00	1692779	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
Oligómeros	23,79	
Ácido Acético	51,27	7,1
Furfural	5,57	0,3
Padrão Interno (Fenol)	19,37	1,1

C12: Total Clean Condensate Out – Pump P



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,630	1625104	13,00	12936	13,30
17,697	7318464	58,53	59843	61,52
48,113	1350156	10,80	9003	9,26
57,025	2209653	17,67	15486	15,92

Totals	12503377	100,00	97268	100,00
--------	----------	--------	-------	--------

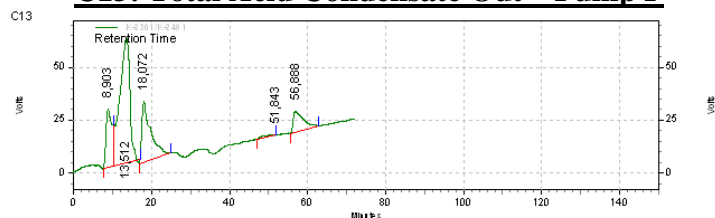
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,442	241379682	87,17	1920027	86,70
56,400	35534055	12,83	294545	13,30

Totals	276913737	100,00	2214572	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
C12		
Oligómeros	13,00	
Ácido Acético	58,53	8,0
Furfural	10,80	0,6
Padrão Interno (Fenol)	17,67	1,0

C13: Total Acid Condensate Out – Pump P



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,903	3039972	15,32	27120	21,84
13,512	10435313	52,60	59119	47,60
18,072	4497018	22,67	28215	22,72
51,843	151399	0,76	72	0,06
56,888	1713032	8,64	9662	7,78

Totals	19838734	100,00	124188	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

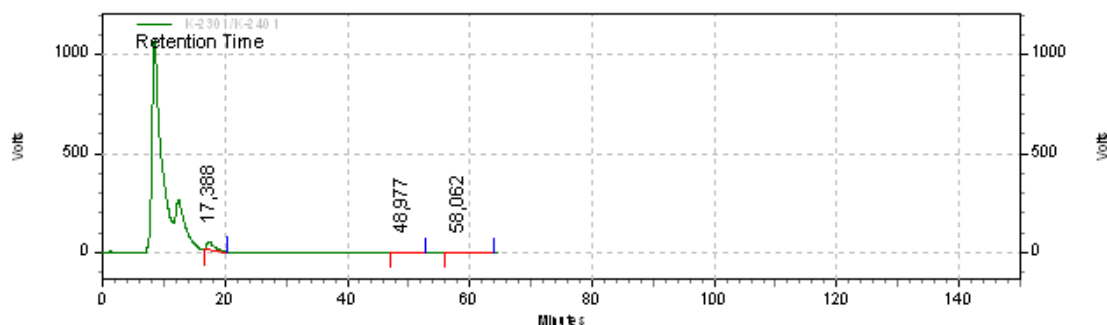
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
44,308	569508	0,61	3599	0,68
48,150	61770797	65,69	297619	56,36
56,225	31695950	33,71	226849	42,96

Totals	94036255	100,00	528067	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

	A %	C (g/L)
C13		
Oligómeros	67,92	
Ácido Acético	22,67	6,8
Furfural	0,76	0,1
Padrão Interno (Fenol)	8,64	1,0

Weak Liquor



K-2301/K-2401

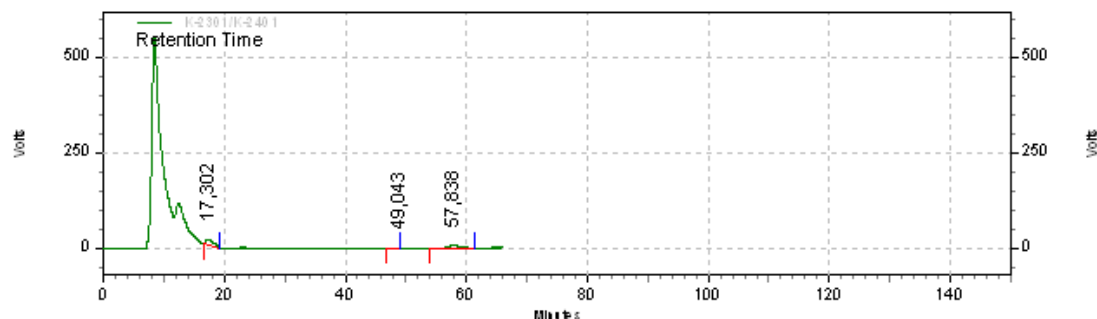
Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
17,388	3429091	78,33	43179	87,51
48,977	125432	2,87	794	1,61
58,062	823127	18,80	5368	10,88

Totals	4377650	100,00	49341	100,00
--------	---------	--------	-------	--------

	A %	C (g/L)
Ácido Acético	78,33	10,50
Furfural	2,87	0,17
Padrão Interno (Fenol)	18,80	1,00

Thick Liquor



K-2301/K-2401

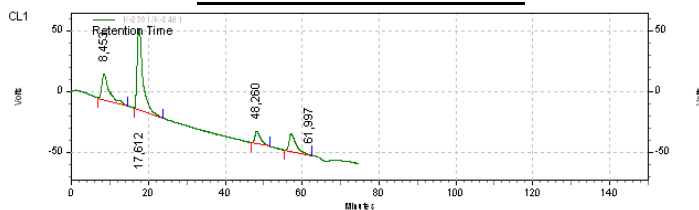
Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
17,302	1309239	53,77	15006	65,81
49,043	34087	1,40	518	2,27
57,838	1091431	44,83	7278	31,92

Totals	2434757	100,00	22802	100,00
--------	---------	--------	-------	--------

	A %	C (g/L)
Ácido Acético	53,77	3,50
Furfural	1,40	0,04
Padrão Interno (Fenol)	44,83	1,16

CL1: Clean Condensate



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,453	2752079	21,93	21264	21,65
17,612	7004915	55,83	66283	67,49
48,260	1036960	8,26	10517	10,71
61,997	1753083	13,97	142	0,14

Totals	12547037	100,00	98206	100,00
--------	----------	--------	-------	--------

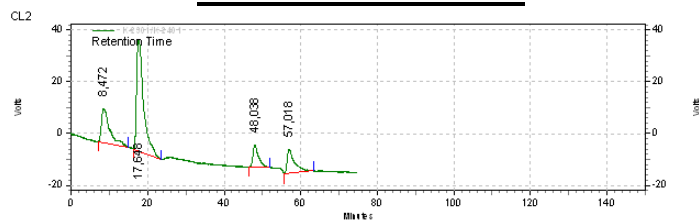
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,642	254282874	88,25	2381066	88,60
56,575	33871134	11,75	306346	11,40

Totals	288154008	100,00	2687412	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
CL1		
Oligómeros	21,93	
Ácido Acético	55,83	10,9
Furfural	8,26	0,7
Padrão Interno (Fenol)	13,97	1,1

CL2: Clean Condensate



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,472	1958675	20,50	13245	17,90
17,648	5458737	57,12	42765	57,80
48,038	858146	8,98	8624	11,66
57,018	1280564	13,40	9352	12,64

Totals	9556122	100,00	73986	100,00
--------	---------	--------	-------	--------

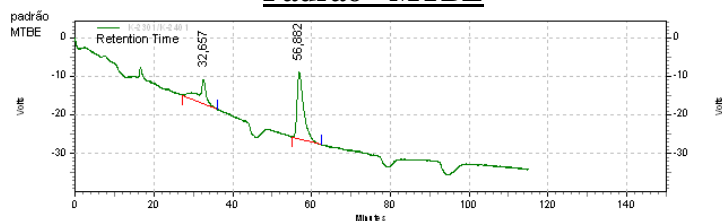
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,408	212728902	88,59	2021431	89,56
56,342	27399416	11,41	235555	10,44

Totals	240128318	100,00	2256986	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
CL2		
Oligómeros	20,50	
Ácido Acético	57,12	10,9
Furfural	8,98	0,7
Padrão Interno (Fenol)	13,40	1,0

Padrão - MTBE



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
32,657	852197	30,17	6344	26,96
56,882	1972729	69,83	17191	73,04

Totals	2824926	100,00	23535	100,00
--------	---------	--------	-------	--------

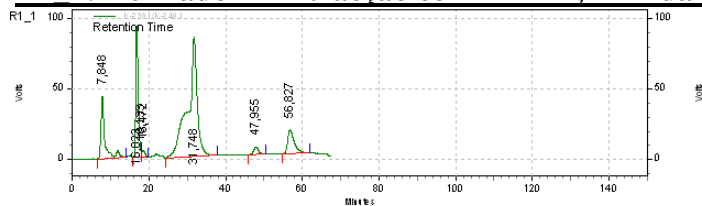
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,533	4855282	11,30	45191	11,30
56,275	38093862	88,68	354511	88,67
104,767	1712	0,00	26	0,01
109,058	4372	0,01	83	0,02

Totals	42955228	100,00	399811	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

		A %	C (g/L)
Solução Padrão	MTBE	30,17	2,080
	Padrão Interno (Fenol)	69,83	0,972

R1_1: Refinado 1ª Extracção com MTBE, 1º Andar



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
7,848	3020314	12,33	44385	17,56
16,823	4205909	17,17	93172	36,87
18,133	741	0,00	3705	1,47
18,472	257110	1,05	4651	1,84
31,748	14551970	59,39	84645	33,49
47,955	440022	1,80	5339	2,11
56,827	2024717	8,26	16819	6,66

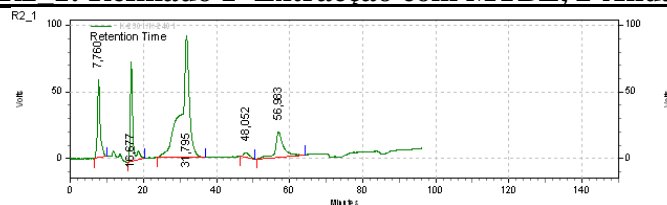
Totals	24500783	100,00	252716	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,300	106511317	72,77	1281871	78,19
56,167	39859410	27,23	357488	21,81

	A %	C (g/L)
R1_1	Oligómeros	12,33
	Ácido Acético	18,22
	MTBE	59,39
	Furfural	1,80
	Padrão Interno (Fenol)	8,26
	1,1	

R2_1: Refinado 1ª Extracção com MTBE, 2º Andar



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
7,760	2986215	12,05	58779	23,67
16,677	3672833	14,82	75405	30,36
31,795	14847732	59,90	91637	36,90
48,052	369734	1,49	3536	1,42
56,983	2911960	11,75	19009	7,65

Totals	24788474	100,00	248366	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

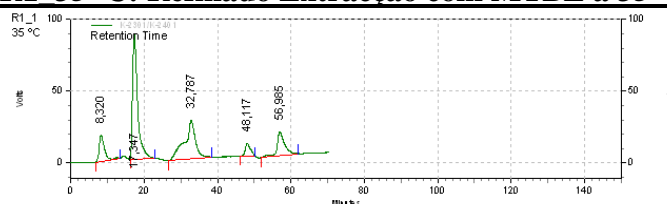
K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,375	54867907	57,20	664621	64,18
56,333	41051795	42,80	370962	35,82

Totals	95919702	100,00	1035583	100,00
--------	----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
Oligómeros	12,05	
Ácido Acético	14,82	3,5
MTBE	59,90	27,8
Furfural	1,49	0,2
Padrão Interno (Fenol)	11,75	1,1

R1 35 °C: Refinado Extracção com MTBE a 35 °C



K-2301/K-2401

Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
8,320	1833771	9,57	18253	11,57
17,347	8397087	43,83	86634	54,90
32,787	5590608	29,18	27080	17,16
48,117	893979	4,67	8990	5,70
56,985	2441371	12,74	16859	10,68

Totals	19156816	100,00	157816	100,00
--------	----------	--------	--------	--------

K-2600 [1] Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
47,483	212530749	84,53	2067476	85,96
56,342	38902334	15,47	337739	14,04

Totals	251433083	100,00	2405215	100,00
--------	-----------	--------	---------	--------

	A %	C (g/L)
Oligómeros	9,57	
Ácido Acético	43,83	8,7
MTBE	29,18	11,3
Furfural	4,67	0,4
Padrão Interno (Fenol)	12,74	1,0